Zu Energiemulden von Diradikalen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Bernhard P. Scholz
aus Recklinghausen

Bochum 1981

Zu Energiemulden von Diradikalen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Bernhard P. Scholz
aus Recklinghausen

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1979 bis Februar 1981 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W.R. Roth, danke ich für das Thema dieser Arbeit, für stets gewährte Hilfe bei der Durchführung und für fördernde Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H. Richtering danke ich für die Überlassung des Stoßrohres und für förderndes Interesse.

Referent:	Prof. Dr. W.R. Roth
Koreferent:	Prof. Dr. W. Kirmse
Tag der mündlichen Prüfung:	2. Juli 1981

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Das o-Chinodimethan ⇌ Benzocyclobuten-Gleichgewicht	5
2.1.	Beschreibung der Stoßwellenapparatur	8
2.2.	Berechnung der Stoßwellentemperatur	13
2.3.	Energiemulde des o-Chinodimethans	15
2.4.	Die Gleichgewichtsparameter des o-Chinodimethan ⇌ Benzocyclobuten-Gleichgewichtes	26
2.5.	Diskussion	33
3.	Das 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl	38
3.1.	Stoßwellenversuche	41
3.2.	Abfangversuche in der Gasphase	47
3.2.1.	Beschreibung der Apparatur	48
3.2.2.	Abfangreaktion mit 1,3-Butadien	50
3.2.3.	Abfangreaktion mit Sauerstoff	58
3.2.4.	Reaktion des o-Chinodimethans mit Sauerstoff	73
4.	Die C_8H_{10}-Hyperfläche	78
4.1.	Thermolyse des 1,2,6,7-Octatetraens	80
4.2.	Die Monomerenhyperfläche ($\underline{17} \rightleftharpoons \underline{26} \rightleftharpoons \underline{16}$)	84

4.3.	Übergangszustände des Zerfalls des 1,2,6,7-Octatetraens und des 2,3-Dimethylen-bicyclo[2.2.0]hexans	94
4.4.	Abfangversuche mit Sauerstoff	97
4.5.	Bildungsenthalpie des Diradikals	105
4.6.	Zur C_8H_{10}-Hyperfläche	121
5.	Das 2-Methylen-1,4-cyclohexadiyl	129
5.1.	Abfangversuche mit Sauerstoff	130
5.2.	Abfangversuche mit Schwefeldioxid	133
5.3.	Schlußbetrachtungen	140
6.	Zusammenfassung	142
7.	Beschreibung der Versuche	146
8.	Formelableitungen	188
9.	Literaturverzeichnis	196
10.	Anhang	207

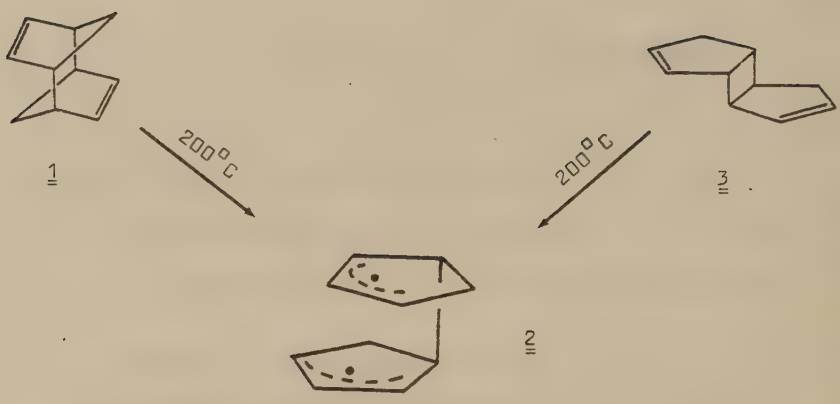
1. Einleitung

Obwohl Diradikale in sehr vielen thermischen und photochemischen Reaktionen als Intermediärprodukte postuliert werden, bereitet ihr Nachweis häufig große Schwierigkeiten.

Der Grund hierfür ist die Beobachtung, daß diese Diradikale eine Reaktivität zeigen, die davon abhängt, wie das Diradikal generiert wurde.

Strukturell gleiche, aber unterschiedlichen Vorläufern entstammende Diradikale geben häufig Anlaß zu einer unterschiedlichen Produktpalette und erfüllen damit nicht mehr die Bedingung, die man allgemein an ein gemeinsames Intermediärprodukt stellt.

Die Thermolyse der dimeren Cyclopentadiene 1 und 3 zum Beispiel wird über das gleiche Diradikal (2) formuliert[1]. Es wird aber eine drastisch unterschiedliche Verteilung der Produkte gefunden. So erhält man ausgehend vom [2+2]-Dimeren (3) 84% des [4+2]-Dimeren (5) und 16% Cyclopentadien. Thermolysiert man dagegen das [4+4]-Dimere (1), so wird neben 33% des [4+2]-Dimeren und 56% Cyclopentadien 11% eines Wasserstoffverschiebungsproduktes (6) gebildet, das



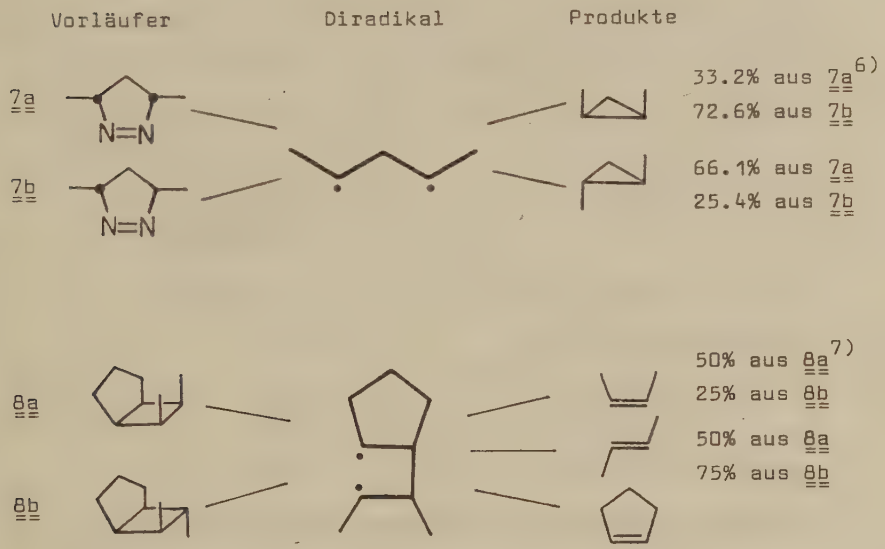
1 → 56% 33% 11%

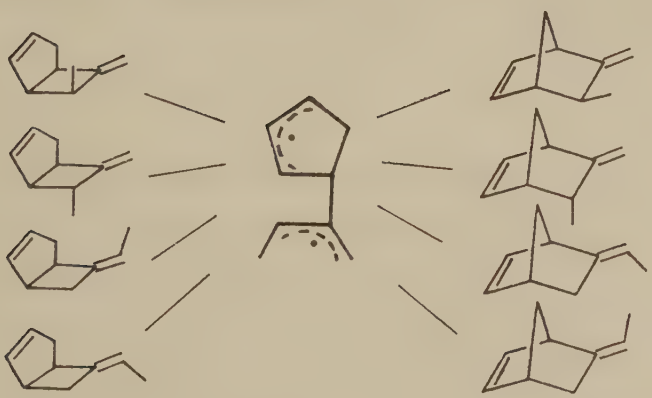
3 → 16% 84% 0%

ausgehend von 3 nicht beobachtet werden kann.

Ähnliche Beispiele sind für eine große Zahl von Diradikalen beobachtet worden, von denen eine Auswahl in Tabelle 1 zusammengestellt wurde.

Tab. 1: Beispiele "konformativ nicht äquilibrierter" Diradikale





9a - 9e

Produktverteilung siehe Lit. [8]

Diese Beobachtungen werden im allgemeinen als Ausdruck der sehr kleinen Energiemulde betrachtet, in der sich das Diradikal befinden soll[2]. Die Weiterreaktion des Diradikals soll mit der konformativen Äquilibrierung konkurrieren, deren Folge ein gewisser "Memory-Effekt" ist[3]. Diese Überlegungen finden eine gewisse Stütze in quantenmechanischen Rechnungen, die für das Tri- und Tetramethylen Energiedellen von <o.5 kcal/mol[4] beziehungsweise 2 kcal/mol[5] voraussagten.

In der vorliegenden Arbeit soll nun versucht werden, die Energiemulden von Diradikalen experimentell zu bestimmen. Im Hinblick auf die zu erwartenden experimentellen Schwierigkeiten wurden als Substrate resonanzstabilisierte Diradikale abgestufter Stabilität gewählt.

2. Das o-Chinodimethan ⇌ Benzocyclobuten-Gleichgewicht

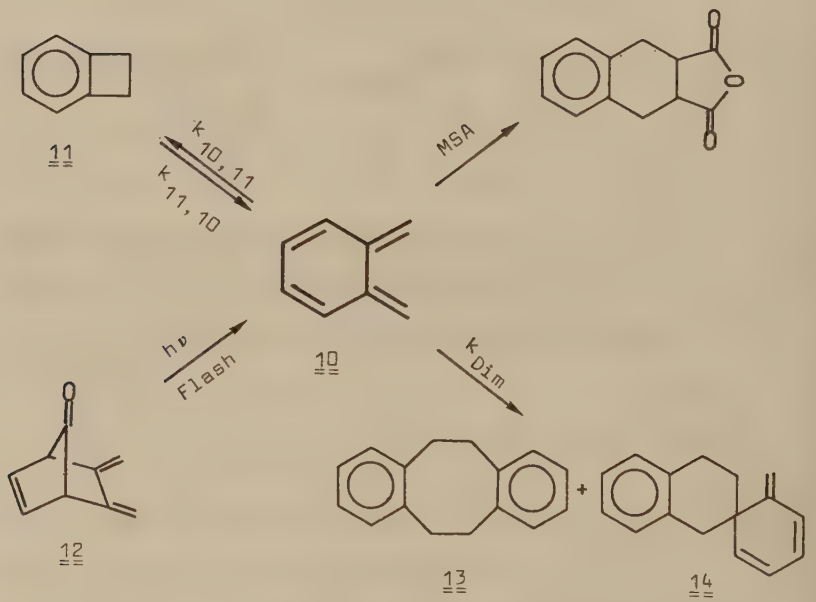
In einer Reihe von Reaktionen ist das o-Chinodimethan (10) als Zwischenstufe postuliert worden[9]. Wie die Resonanzstruktur 10a erkennen läßt, sollte diese Substanz einen gewissen Diradikalcharakter besitzen, der im Einklang mit einer vergleichsweise kleinen HOMO-LUMO Aufspaltung von 0.59β steht[10].

10 10a

In Übereinstimmung mit diesem Diradikalcharakter steht die hohe Reaktivität des Moleküls[11], die zur Folge hat, daß 10 bisher nur mit Hilfe der Matrix-Technik beobachtet[12-15] oder durch Abfangversuche wahrscheinlich gemacht werden konnte[16,17].

Die Bildungsenthalpie des o-Chinodimethans und das Energieprofil seiner zu Benzocyclobuten (11) führenden Umlagerungsreaktion ist vor kurzem von Biermann[18,19] untersucht worden. Die Geschwindigkeit der Bildung des o-Chinodimethans (10) aus Benzocyclobuten (11) wurde durch dilatometrische Verfolgung der Umsetzung von 11 mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid (MSA) ermittelt, bei der die Bildung

von 10 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Rückreaktion ($k_{11,10}$) wurde aus der Geschwindigkeit der in Abwesenheit von MSA eintretenden Dimerisierung des Benzocyclobutens (11) berechnet. Auch diese Reaktion verläuft über das intermediär gebildete o-Chinodimethan (10), dessen Dimerisationsgeschwindigkeit (k_{DIM}) der kritische Punkt der vorgelegten Analyse ist.



Schema 1: Generierung und Reaktionen des o-Chinodimethans (10).

Diese Größe wurde durch Blitzlicht-Photolyse des bicyclischen Ketons 12 ermittelt, das bei der Bestrahlung quantitativ o-Chinodimethan liefert, dessen Dimerisation dann spektroskopisch verfolgt wurde. Hierbei wurde unterstellt, daß das bei der Blitzlicht-Photolyse generierte o-Chinodimethan aus dem elektronischen Grundzustand dimerisiert. Diese Annahme ist aber problematisch, da bei präparativen Photolysen und Thermolysen in Lösung die beiden Dimeren (13 und 14) in einem unterschiedlichen Verhältnis gebildet werden[18,20].

Im Hinblick auf diese Unsicherheit sollte das Gleichgewicht 10 ⇌ 11 in bezug auf die Energiedelle des o- Chinodimethans (10) sowie seine Bildungsenthalpie auf unabhängigem Wege mit Hilfe der Stoßrohr-Technik erneut bestimmt werden.

2.1. Beschreibung der Stoßwellenapparatur

Das benutzte Stoßwellenrohr wurde im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Richtering (Institut für Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum) erstellt*). Die Abb. 1 zeigt das Stoßrohr und den Aufbau der notwendigen Peripherie-Technik.

Das Stoßwellenrohr bestand aus Aluminium und hatte einen Innendurchmesser von 8 cm. Die Länge des Niederdruckteils betrug 390 cm, die des Hochdruckteils 360 cm. Zur Erhöhung der Beobachtungsdauer in der einfallenden Welle, konnte der Niederdruckteil um 35 cm verlängert werden. Beim Bersten der Membran und bei der Reflektion der einfallenden Welle am Ende des Niederdruckteils treten große Kräfte auf. Da die optischen Meßeinrichtungen durch ein Verschieben des Rohres dejustiert würden, war der Niederdruckteil auf 3 Betonsockeln mit eigenem Fundament verankert. Die Übertragung von Schwingungen vom Stoßrohr auf die Meßelektronik wurde so weitgehend verhindert.

Als Membranen wurden Aluminiumfolien von 0.15 bis 0.3 mm Stärke benutzt.(Hartaluminium).

---

*) Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof.Dr. Richtering danken, der uns das Stoßrohr freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat.

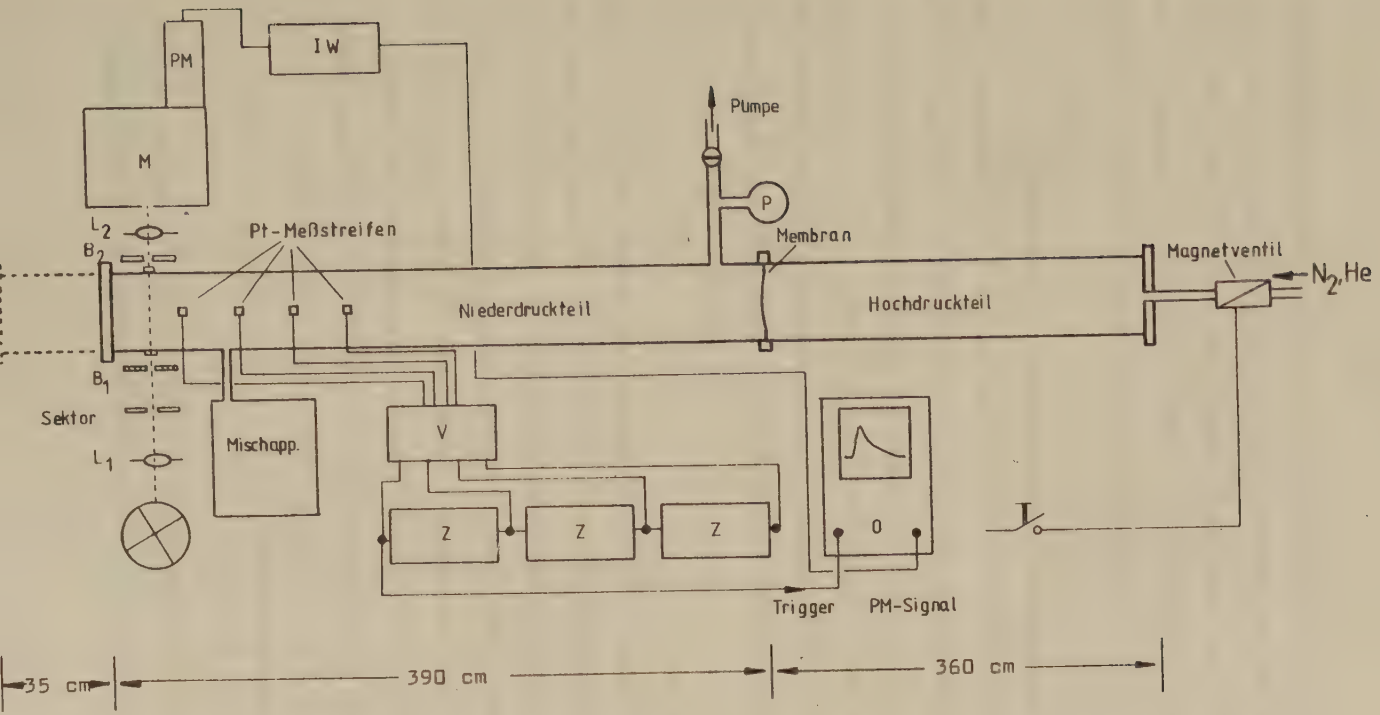


Abb. 1: Skizze des Stoßrohres

Der Niederdruckteil konnte mit einer Hochvakuumpumpe (Vakuu Brand RZ 12) mit vorgeschalteter Stickstofffalle auf ca. $5 \cdot 10^{-3}$ Torr evakuiert werden. Die Leckrate der Apparatur war kleiner als 10^{-3} Torr/Minute. Zur Druckmessung am Stoßrohr wurde ein Leybold-Heraeus Thermotron Meßgerät (Meßbereich 10^{-3} bis 0.1 Torr) benutzt.
Der Hochdruckteil wurde mit einer Leybold-Heraeus D6 Vakuumpumpe auf einen Druck von ca. 10^{-1} Torr vor dem Einlaß des Treibgases (Stickstoff oder Helium) evakuiert. Zur Messung des Berstdruckes der Membran wurde ein Federmanometer der Firma Wika (0 bis 10 bar) mit Schleppzeiger am Ende des Hochdruckteils angebracht. Der Einlaß des Treibgases erfolgte über ein Magnetventil, das vom Elektronikstand steuerbar war.

Zur Messung der Geschwindigkeit der einfallenden Welle dienten 4 Platin-Widerstandsstreifen, die im Abstand von 50 cm am vorderen Ende des Niederdruckteils angebracht waren. Die Signale, die durch Temperaturerhöhung der Meßstreifen beim Passieren der Stoßfront entstehen, wurden verstärkt. Die verstärkten Signale schalteten 3 Zeitmeßgeräte (Z) der Firma Hewlett Packard (Typ 5304 A). Das verstärkte Signal des letzten Platinmeßstreifens diente gleichzeitig zur Triggerung des Oszillographen.

Die bei Temperaturerhöhung ablaufenden Reaktionen wurden durch Messung der UV-Absorption verfolgt. Als Lichtquelle

diente eine 200 Watt Xenon-Quecksilber Hochdrucklampe (Typ Hannovia 901 B 00011) in einem Lampengehäuse mit Reflektor der Firma Oriel. Die Stromversorgung erfolgte über ein hochstabilisiertes Netzgerät (Eigenbau der Elektronikwerkstatt). Das Licht der Xenon-Quecksilber Hochdrucklampe wurde durch eine Blende (B_1) in das Stoßrohr eingestrahlt. Hinter dem Austrittsfenster befand sich ein weiterer Spalt zur Streulichtbegrenzung (B_2) und eine Suprasilsammellinse (L_2, Brennweite 5 cm) zur Fokussierung des Analysenstrahls auf den Monochromator (M, Typ Heath Eu 700).

Die zeitabhängige Intensität des durchgelassenen Lichtes wurde mit einem UV-empfindlichen Photomultiplier (PM, Typ EMI 6256 QB) registriert. Über einen Impedanzwandler (IW, Zeitauflösung ca. 1μs) wurden die Signale auf einen Tektronix-Speicheroszillographen (Tektronix 7613, 100 MHz, mit den Einschüben 7A15A und 7B53A) übertragen. Das gespeicherte Oszillographenbild wurde nach dem Versuch photographiert. Direkt vor jedem Stoßversuch wurde zur Bestimmung von I_0 eine den Analysenstrahl periodisch unterbrechende Sektorscheibe in den Strahlengang gebracht. Dieses Sektorsignal wurde ebenfalls photographiert.

Die Substratkonzentrationen wurden in einer Mischapparatur durch Verdünnen mit Argon eingestellt. Es wurde eine Mischapparatur gebaut, bei der das zur Untersuchung anstehende organische Molekül über ein Septum in einen 10-l-Kolben ein-

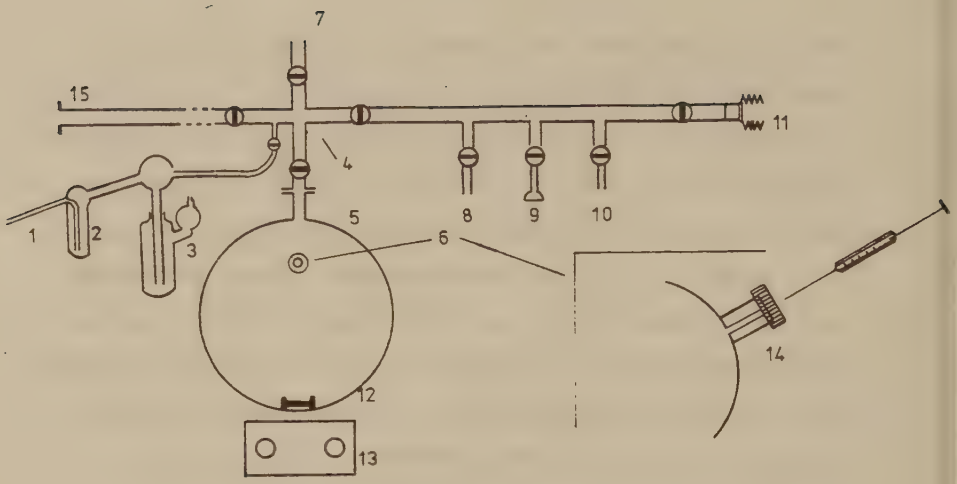


Abb. 2: Skizze der erstellten Mischapparatur

Ventile: Young 15 mm
Übergänge: Rotulex (Glas-Glas),bzw. Schott (Glas-Metall)

1: Argon-Zuleitung

2: Blasenzähler

3: Quecksilberüberdruckventil

4: "Mischkreuz"

5: 10 bzw. 20l-Kolben

6: Einspritzsystem

7: Anschluß für Druckmeßgeräte

a. Quecksilber U-Rohr-Manometer (0 - 760 Torr)
b. Baratron (MKS, Typ 221 AHS-D-10, 10^{-3} - 10 Torr)

8: Pumpenanschluß

9: Anschlußmöglichkeit für eine UV-Zelle

10: Reserveeinlaß

11: Anschluß an das Stoßrohr über Faltenbalg

12: Rührstab

13: Rührmotor

14: Schnitt durch das Einspritzsystem

15: Anschlußmöglichkeit für einen 50l-Kolben

gespritzt wurde. Alternativ konnte ein 50-l-Kolben benutzt werden, um Mischungen für mehrere Versuche herzustellen. Der sich einstellende Druck wurde mit einem Absolutdruck-meßgerät (Baratron, MKS 221 AHS-D-10) gemessen. Anschließend wurde mit Argon aufgefüllt und der Enddruck mit einem Quecksilbermanometer bestimmt. Die Konzentrationen wurden aus den gemessenen Drücken über das ideale Gasgesetz errechnet. Die Homogenisierung der Mischungen wurde durch Rühren mit einem Teflonstab unterstützt.(Abb.2).

2.2 Berechnung der Stoßwellentemperatur

Die Temperatur hinter der einfallenden Welle läßt sich aus der Geschwindigkeit der Stoßwelle berechnen. Wie bereits in der Diplomarbeit beschrieben[21], führt der Ansatz der "Rankine-Hugeniot" Gleichungen der Massen-, Impuls- und Energieerhaltung zu den Bestimmungsgleichungen für die Parameter der einfallenden und reflektierten Welle. Für die Parameter der einfallenden Welle (Index 2) ergibt sich:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{(\gamma + 1)} \qquad \text{mit } \gamma = \frac{c_p}{c_v} \qquad \text{Gl. 1}$$

$$M_1 = \frac{u_1}{a_1}$$

M_1 = Machzahl der einfallenden Welle
u_1 = Geschwindigkeit der einfallenden Welle
a_1 = Schallgeschwindigkeit

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma + 1)\, M_1^2}{(\gamma - 1)\cdot M_1^2 + 2} \qquad \text{Gl. 2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left[\frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{(\gamma + 1)}\right]\cdot\left[\frac{(\gamma - 1)\cdot M_1^2 + 2}{(\gamma + 1)\cdot M_1^2}\right] \qquad \text{Gl. 3}$$

Die Gleichungen gelten streng nur für ideale Gase. Für sehr verdünnte Argon-Fremdsubstanz-Mischungen (Fremdgasbeimischung ≤1‰) kann ideales Verhalten angenommen werden[22-24]. Die obigen Beziehungen wurden bei den Versuchen mit dem bicyclischen Keton 12 ohne Korrektur benutzt, weil die eingesetzten Mischungen weniger als 0.05 % an 12 enthielten.

Die Benzocyclobuten-Thermolysen wurden ausgehend von 0.1 bis 0.2 prozentigen Mischungen durchgeführt. In diesem Fall wurde die Beimischung des organischen Substrates bei der Ermittlung der Parameter der einfallenden Welle berücksichtigt. Für die Ermittlung der Temperatur hinter einfallenden Stoßwellen erwieß sich Gl. 4 am geeignetsten[23].

$$\frac{u_1^2 + R_1 T_1}{u_1} = \sqrt{u_1^2 + 2\Delta H_i} + \frac{R_1 T_2}{\sqrt{u_1^2 - 2\Delta H_i}} \qquad \text{Gl. 4}$$

$\Delta H_i = H_2 - H_1$ H_2, H_1 Gesamtenthalpie der Gasmischung bei T_2 bzw. T_1

$R_1 = \sum f_i R_i$ mit f_i dem Massenbruch von i und R_i der Gaskonstanten [J/g x K].

Das Dichteverhältnis (ρ_2/ρ_1) errechnet sich dann nach Gl. 5.

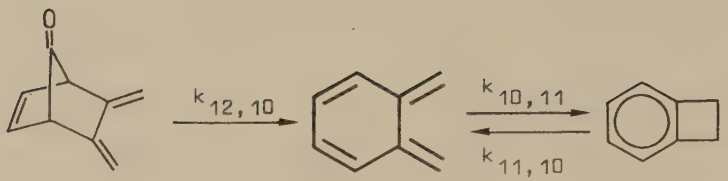
$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{u_1}{u_1^2 - 2\Delta H_i} \qquad \text{Gl. 5}$$

Durch iteratives Vorgehen kann aus diesen Beziehungen die Endtemperatur T_2 und das Dichteverhältnis ρ_2/ρ_1 ermittelt werden.

2.3 Energiemulde des o-Chinodimethans

Weil das Gleichgewicht $\underline{\underline{10}} \rightleftharpoons \underline{\underline{11}}$ ganz auf der Seite von $\underline{\underline{11}}$ liegt, läßt sich die für die Energiemulde maßgebliche Geschwindigkeitskonstante $k_{10,11}$ nicht ausgehend vom Benzocyclobuten ($\underline{\underline{11}}$) bestimmen. Für einen direkten spektroskopischen Nachweis muß ein Vorläufer ganz allgemein so gewählt werden, daß die Geschwindigkeitskonstante der Bildung des o-Chinodimethans größer oder zumindest nicht wesentlich kleiner als die Geschwindigkeitskonstante der Stabilisierung von $\underline{\underline{10}}$ zum Benzocyclobuten ist. Eine weitere Voraussetzung für UV-spektroskopische Untersuchungen besteht darin, daß die UV-Spektren des Vorläufers und des o-Chinodimethans hinreichend unterschiedlich sein sollten.

Als ein Vorläufer, der beide Kriterien erfüllt, bietet sich



12 10 11

das bicyclische Keton 12 an. Bereits Biermann[18] konnte zeigen, daß dieses Substrat um 100°C quantitativ zum o-Chinodimethan zerfällt. Unter den Bedingungen der präparativen Thermolyse in Lösung stabilisiert sich 10 ausschließlich zu den beiden Dimeren 13 und 14. Bei hohen Temperaturen und niedrigen Konzentrationen in der Gasphase dagegen wird als einziges Produkt Benzocyclobuten (11) gebildet.

Führt man die Thermolyse in der einfallenden Welle des Stoßrohres durch, dann kann man die intermediäre Bildung des o-Chinodimethans direkt verfolgen (Abb. 3, Abb. 4). Die Analyse erfolgte UV-spektroskopisch bei 369 nm, dem langwelligen Absorptionsmaximum des o-Chinodimethans[12]. Das Keton 12 sowie das Benzocyclobuten (11) zeigen hier praktisch keine Absorption.

Auch die Bildung des entstehenden Benzocyclobutens kann spektroskopisch bei 265 nm verfolgt werden (Abb. 5). Bei dieser Wellenlänge ist sowohl der Extinktionskoeffizient des o-Chinodimethans als auch des Ketons (12) klein.

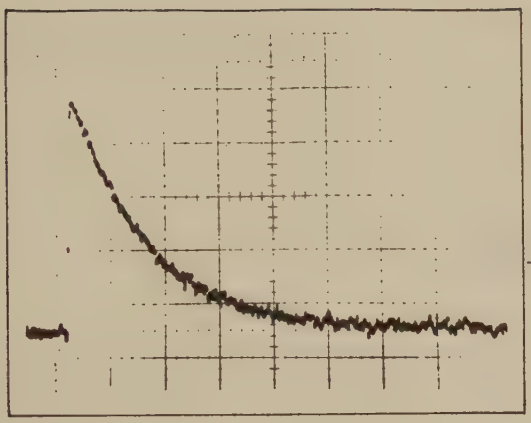


Abb. 3: Stoßrohrthermolyse bei T_2 = 691.5 K

λ = 369 nm

ρ_2/ρ_1 = 2.471

I_o = 4130 mV

↑Ordinate: 200 mV/div

→Abszisse: 50 µs/div

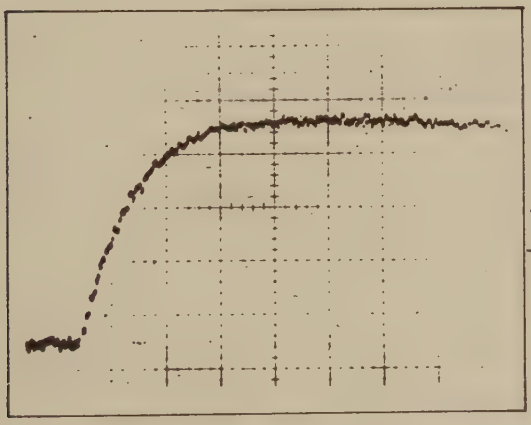


Abb. 4: Stoßrohrthermolyse bei T_2 = 587.6 K

λ = 369 nm

ρ_2/ρ_1 = 2.215

I_o = 3800 mV

↑Ordinate: 200 mV/div

→Abszisse: 50 µs/div

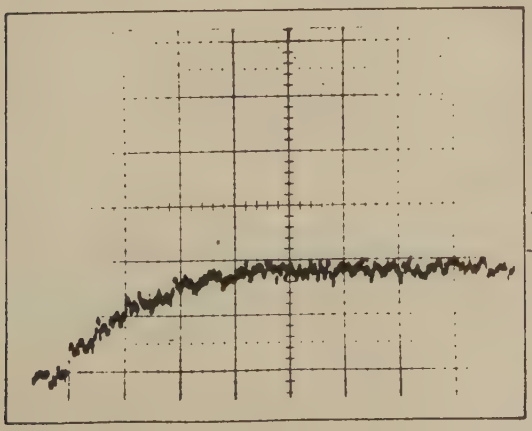


Abb. 5: Stoßrohrthermolyse bei T_2 = 664.0 K

λ = 265 nm

ρ_2/ρ_1 = 2.415

I_o = 1720 mV

↑Ordinate: 50 mV/div

→Abszisse: 100 µs/div

Berücksichtigt man, daß $k_{10,11} \gg k_{11,10}$ ist, dann ist die Konzentration von $\underline{\underline{10}}$ als Folgereaktion erster Ordnung gegeben durch Gl. 6[25].

$$[\underline{\underline{10}}] = \frac{k_{12,10}[\underline{\underline{12}}]_o}{k_{10,11} - k_{12,10}} \cdot \left[e^{-k_{12,10} \cdot t} - e^{-k_{10,11} \cdot t} \right] \quad \text{Gl. 6}$$

Die Stoßrohrexperimente lassen sich nicht unmittelbar mit dieser Beziehung auswerten. Die Konzentration von $\underline{\underline{10}}$ wird hier durch eine Absorptionsmessung ermittelt, und neben die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten $k_{10,11}$ und $k_{12,10}$ tritt daher als weitere Unbekannte der Extinktionskoeffizient des o-Chinodimethans, da der in der Matrix bestimmte Wert nicht auf die hohen Temperaturen dieser Messung übertragen werden kann. Eine vierte Unbekannte ergibt sich aus der apparatebedingten Unsicherheit über die Anfangszeit t_o der Reaktion. Es empfiehlt sich daher, ein Δt_o zu definieren, das die Zeit bis zum ersten experimentellen Meßpunkt angibt, und alle weiteren Meßpunkte auf diesen ersten Meßpunkt zu beziehen. Damit geht Gl. 6 über in

$$E_1 = \frac{k_{12,10}[\underline{\underline{12}}]_o \cdot \epsilon \cdot d}{k_{10,11} - k_{12,10}} \cdot \left[e^{-k_{12,10}(\Delta t_o + t)} - e^{-k_{11,10}(\Delta t_o + t)} \right] \quad \text{Gl. 7,}$$

$$E_1 = E_2 \cdot \rho_1/\rho_2 \qquad \text{Gl. 8,}$$

wobei E_1 die auf den Ausgangszustand umgerechnete Extinktion*) und d der Durchmesser des Stoßrohres ist.
Die Berechnung der vier in Gl. 7 auftretenden Unbekannten wurde durch eine Anpassung des nach Gl. 7 simulierten Konzentrations-Zeit Verlaufs an die experimentell bestimmten Meßwerte vorgenommen, wobei für die Optimierung ein SIMPLEX-Verfahren benutzt wurde[25,26].

Nach dieser Methode wurden für 31 Temperaturen zwischen 280 und 480 °C (560 und 760 K) die Geschwindigkeitskonstanten $k_{12,10}$, $k_{10,11}$ und der Extinktionskoeffizient ϵ_{10} ermittelt. Die obere Temperaturgrenze folgt aus der Zeitauflösung der optischen Anordnung, die untere Grenze aus der bei Stoßrohrversuchen maximal sinnvollen Beobachtungsdauer.
Wie die Abb. 3 und 4 zeigen, wird bei tiefen Temperaturen vorwiegend der aufsteigende, bei hohen Temperaturen überwiegend der absteigende Ast der Konzentrations-Zeit Kurven von $\underline{\underline{10}}$ erfaßt. Entsprechend haben $k_{12,10}$ und $k_{10,11}$ bei der Kurvenanpassung in den einzelnen Temperaturbereichen ein sehr unterschiedliches Gewicht. Dem wurde in der Weise Rechnung getragen, daß für die Bestimmung von $k_{12,10}$ nur

*) Die gemessene Extinktion E_2 ist um den Faktor ρ_2/ρ_1 höher als der nach der Anfangskonzentration zu erwartende Wert, weil die Gase durch die einfallende Welle komprimiert werden.

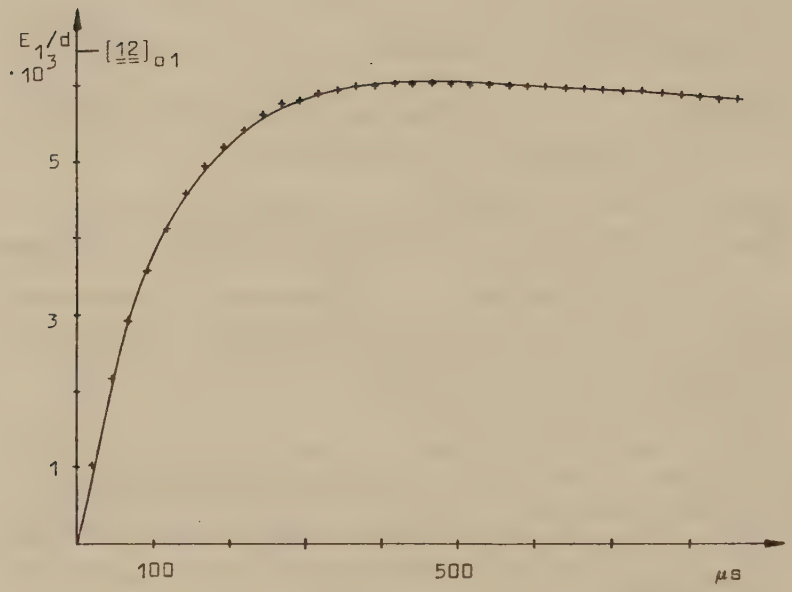


Abb. 6: SIMPLEX-Anpassung an die experimentelle Kurve bei T_2 = 587.6 K (314.4°C)

die Messungen im Temperaturbereich von 282 bis 364 °C (555 bis 637K) und für $k_{10,11}$ die Werte zwischen 321 und 484 °C (594 und 757 K) herangezogen wurden. In allen Fällen wurden die Kurven nur bis zu einem Umsatz von ca. 75% ausgewertet. Hierdurch wird einmal eine Verfälschung durch die bei hohen Umsätzen an Bedeutung gewinnende Rückreaktion vermieden. Zum anderen besitzen diese Meßpunkte einen größeren Fehler, bedingt durch das ungünstiger werdende Signal-Rausch Verhältnis.

Ein Beispiel einer SIMPLEX-Anpassung für den Temperaturbe-

Tab. 2: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $\underline{\underline{12}} \rightarrow \underline{\underline{10}}$

$T/^{o}C$	$k_{12,10} \cdot 10^{-3}/s^{-1}$
282.6	2.41
292.7	4.07
301.4	6.14
314.4	8.98
321.4	11.3
326.9	14.2
330.1	17.3
341.5	24.0
347.1	30.9
348.5	30.5
353.0	39.0
359.5	42.9
364.5	46.6

bereich der Geschwindigkeitskonstante $k_{12,10}$ zeigt die Abb. 6. Sie entspricht der Anpassung an das Oszillographenbild der Abb. 4*). Die mittlere Abweichung der experimentellen Meßpunkte von der theoretischen Kurve beträgt nur ca. 0.7 %. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 2) genügt, wie Abb. 7 zeigt, der Arrhenius-Gleichung.

---

*) Die unterschiedliche Zeitachse von Abb. 4 und Abb. 6 ergibt sich aus der Stauchung der Reaktionszeit in der einfallenden Welle um ρ_2/ρ_1

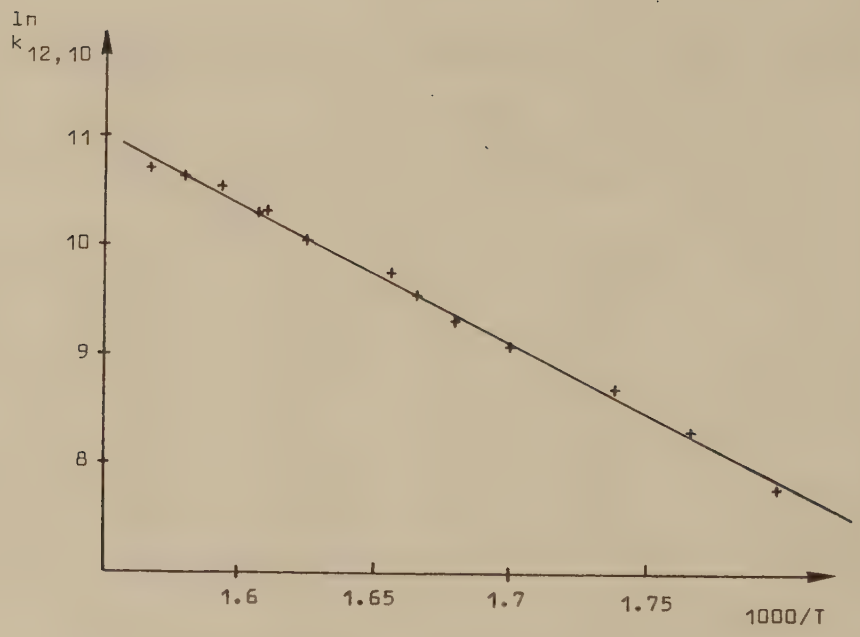


Abb. 7: Arrhenius-Diagramm 12 ⟶ 10

Für $k_{12,10}$ findet man:

$$k_{12,10} = (3.1 \pm 2.9) \cdot 10^{13} \exp[-((25.6 \pm 1.1)\text{kcal})/RT] \quad s^{-1}$$

bzw.

$$k_{12,10} = (3.1 \pm 2.9) \cdot 10^{13} \exp[-((108 \pm 5)\text{kJ})/RT] \quad s^{-1} \; .$$

Die Fehlerangaben beziehen sich dabei auf eine Vertrauensgrenze von 95%. Damit ergeben sich die Eyring-Parameter zu:

$$\Delta H^{\ddagger}_{12,10} \; (323^{\circ}C) = 24.4 \text{ kcal/mol}$$
$$\Delta S^{\ddagger}_{12,10} \; (323^{\circ}C) = -0.2 \text{ cal/K·mol}$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k_{10,11}$ kann über einen größeren Temperaturbereich ermittelt werden, weil die Konzentrations-Zeit-Kurven auch im unteren Temperaturbereich empfindlicher gegenüber einer Variation dieses Parameters sind. Ein typisches Beispiel einer solchen Anpassung zeigt die Abb. 8.

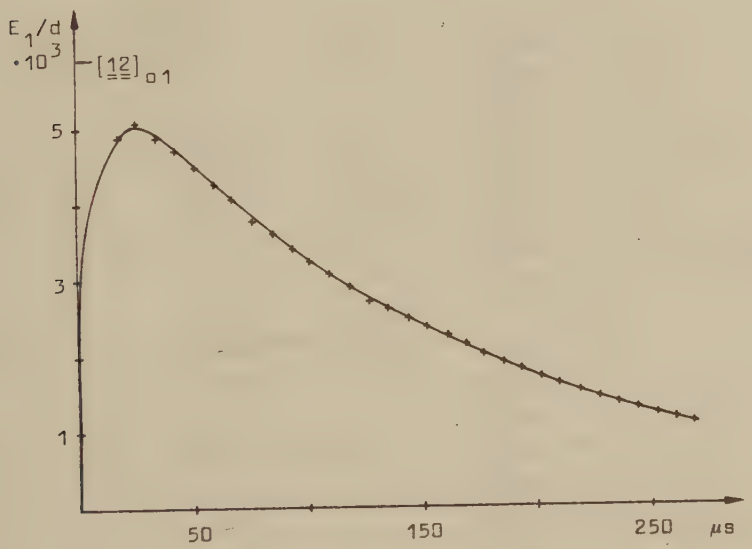


Abb. 8: Simplex-Anpassung an die experimentellen Meßpunkte (+) bei T_2 = 418.3°C (691.5 K)

Sie entstand durch Auswertung des Oszillographenbildes der Abb. 3. Die Güte der Anpassung zeigt sich wieder an der im Mittel nur 0.6% großen Abweichung der theoretischen Kurve von den experimentellen Meßpunkten.

Tab. 3: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 10 → 11

T/°C	$k_{10,11} \cdot 10^{-2}/s^{-1}$
321.4	2.60
326.9	3.02
330.1	4.11
341.5	5.85
347.1	7.53
348.5	5.70
353.0	8.36
359.5	9.52
359.5	11.2
364.5	12.5
368.7	14.2
374.7	21.1
383.4	23.9
383.4	23.6
383.5	24.0
388.7	22.7
390.0	27.3
400.2	37.0
401.2	39.2
418.3	64.7
424.6	74.2
438.8	111
443.1	122
451.5	161
463.2	213
465.3	226
484.4	376

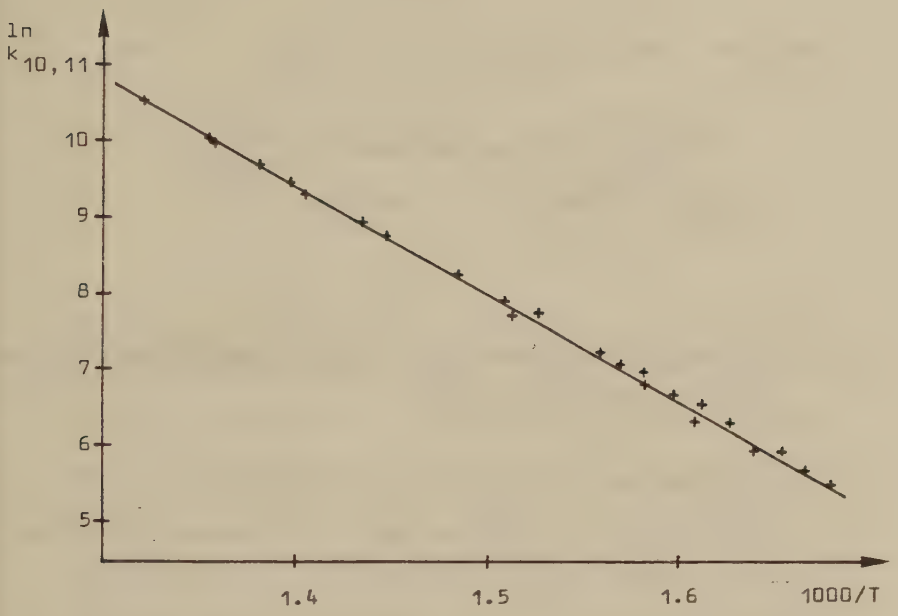


Abb. 9: Arrhenius-Diagramm $\underline{\underline{10}} \longrightarrow \underline{\underline{11}}$

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zwischen 321 und 484°C (594 und 751 K) sind in Tab. 3 aufgelistet. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird wiedergegeben durch

$$k_{10,11} = (2.1 \pm 1.1) \cdot 10^{12} \exp[-((26.9 \pm 0.7)\text{kcal})/RT] \quad s^{-1}$$

bzw.

$$k_{10,11} = (2.1 \pm 1.1) \cdot 10^{12} \exp[-((113 \pm 3)\text{kJ})/RT] \quad s^{-1} \quad .$$

Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen wieder dem 95%-Konfidenzintervall. Für die Aktivierungsparameter bei der

mittleren Temperatur von 402°C erhält man

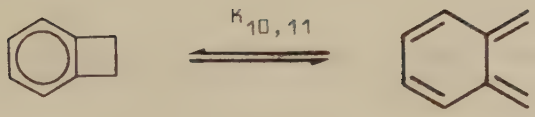
$$\Delta H^{\ddagger}_{10,11}\ (402^{\circ}C) = 25.6\ \text{kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger}_{10,11}\ (402^{\circ}C) = -5.8\ \text{cal/K}\cdot\text{mol}$$

2.4. Die Gleichgewichtsparameter des o-Chinodimethan ⇌ Benzocyclobuten-Gleichgewichtes

Benzocyclobuten (11) und o-Chinodimethan stehen bei Temperaturen >200°C in einem schnellen Gleichgewicht. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage sollte die Enthalpiedifferenz der Reaktionspartner zugänglich sein, die ihrerseits dann mit Hilfe der bekannten Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens[18] den entsprechenden Wert für 10 liefert.

Ausgehend vom Benzocyclobuten (11) wurde im Temperaturbereich von 509 bis 581°C die sich jeweils einstellende Gleichgewichtskonzentration an o-Chinodimethan (10) mit Hilfe von Stoßrohrexperimenten bestimmt. Die Wahl des Temperaturbereiches ergibt sich einmal aus dem Bestreben, eine gut meßbare Gleichgewichtskonzentration an 10 zu erreichen, die nur bei relativ hohen Temperaturen gewährleistet ist. Zum anderen sollte das Meßintervall sich möglichst an das der kinetischen Messungen anschließen, um den für diesen



11 10

Bereich ermittelten Extinktionskoeffizienten des o-Chinodimethans (10) direkt übernehmen zu können. Zwar ist die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten bei großen organischen Molekülen nicht so dramatisch wie bei kleinen Molekülen[28], bei denen sich der Extinktionskoeffizient in einem Temperaturintervall von einigen hundert Kelvin um eine Größenordnung ändern kann. Die Änderung ist aber groß genug, die Übernahme von Matrixwerten für hohe Temperaturen in der Gasphase zu verbieten. So werden für Cycloheptatrien bei 253 nm die folgenden Verhältnisse der Extinktionskoeffizienten gefunden: $\epsilon(600\ K)/\epsilon(300\ K) = .85$ und $\epsilon(1200\ K)/\epsilon(300\ K) = .35$[29,30].

Die Auswertung der Gleichgewichtsmessungen erfolgte deshalb mit Hilfe der aus den kinetischen Messungen gewonnenen Extinktionskoeffizienten des o-Chinodimethans. Die Abb. 10 zeigt eine Auftragung der aus den SIMPLEX-Rechnungen erhaltenen Werte gegen die Temperatur. Die Extinktionskoeffizienten streuen relativ stark, ohne daß jedoch eine signifikante Temperaturabhängigkeit zu erkennen ist. Die Regressionsgerade zeigt eine Steigung von $(-0.1 \pm 0.4)\ 1000\ cm^2/mol \cdot K$,

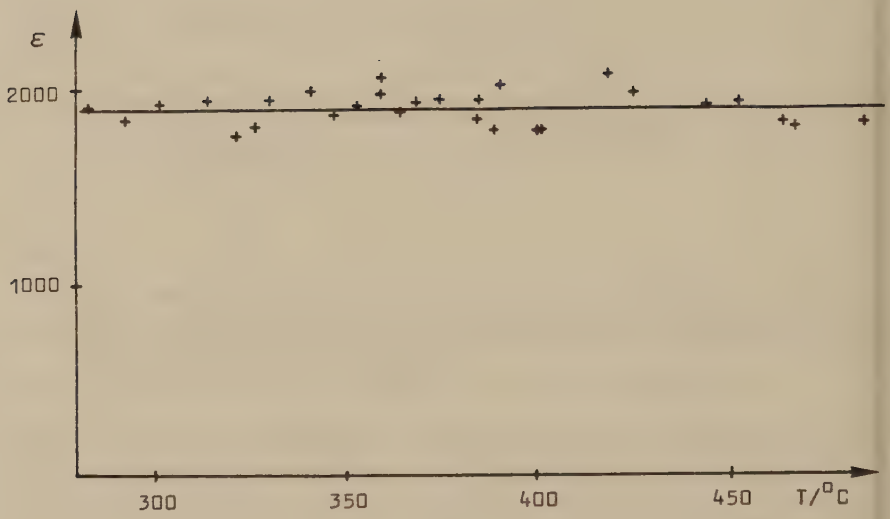
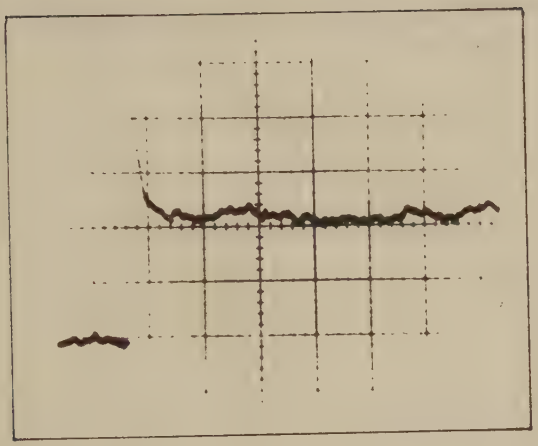


Abb. 10: Temperaturabhängigkeit von ϵ_{10}.

die aber innerhalb der Grenzen der Fehleranalyse liegt. Es wurde deshalb der Mittelwert aus den errechneten Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = (1900 \pm 100)\ cm^2/mol \cdot K$ (Standardabweichung) für die Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration an o-Chinodimethan benutzt.
Der hier erhaltene Wert ist deutlich kleiner als der von Michl[12] aus Matrix-Untersuchungen abgeleitete Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 3000$. Das entspricht dem allgemeinen Trend, daß bei hohen Temperaturen in der Gasphase kleinere ϵ-Werte beobachtet werden.

Die Gleichgewichtskonzentration des o-Chinodimethans wurde wieder aus der Änderung der Transmission bei 369 nm abge-



↑Ordinate : 50 mV/div
→Abszisse : 50 µS/div
λ = 369 nm

$[\underline{\underline{11}}]_{o1} = 1.23 \cdot 10^{-5}$ mol/l
$[\underline{\underline{10}}]_{1} = 2.65 \cdot 10^{-7}$ mol/l

$\frown K_{10,11} = 2.20 \cdot 10^{-2}$

Abb. 11: Gleichgewichtsbestimmung $\underline{\underline{11}} \rightleftharpoons \underline{\underline{10}}$ bei 509.3°C.

leitet. Ein repräsentatives Meßergebnis ist in Abb.11 wiedergegeben. Zur Auswertung wurde die Tatsache benutzt, daß die Gleichgewichtslage durch den Unterschied in der freien Gibbs-Energie festgelegt ist (Gl. 9).

$$\Delta G_{10,11} = -RT \cdot \ln K_{10,11} \qquad \text{Gl. 9}$$

Durch Umformung erhält man Gl. 10,

$$\ln K_{10,11} = \ln \frac{[\underline{\underline{10}}]_1}{[\underline{\underline{11}}]_{o1} - [\underline{\underline{10}}]_1} = -\frac{\Delta H_{10,11}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{10,11}}{R} \qquad \text{Gl. 10}$$

wobei $[\underline{\underline{10}}]_1$ die auf den Ausgangszustand umgerechnete Kon-

Tab. 4: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten des Systems $\underline{\underline{11}} \rightleftharpoons \underline{\underline{10}}$.

T/°C	$K_{10,11} \cdot 10^2$
509.3	2.20
515.9	2.40
516.8	2.54
531.2	2.94
533.3	3.05
539.9	3.24
543.4	3.36
545.0	3.46
549.9	3.58
563.6	3.94
566.4	4.10
569.8	4.33
575.9	4.77
581.3	4.85
581.4	4.81

zentration an o-Chinodimethan ($\underline{\underline{10}}$) und $[\underline{\underline{11}}]_{01}$ die Anfangskonzentration an Benzocyclobuten ($\underline{\underline{11}}$) ist. In Tab. 4 ist die so erhaltene Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K_{10,11}$ wiedergegeben.

Aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten gegen die inverse Temperatur (Abb. 12) werden die Gleichgewichtsparameter des Systems erhalten zu:

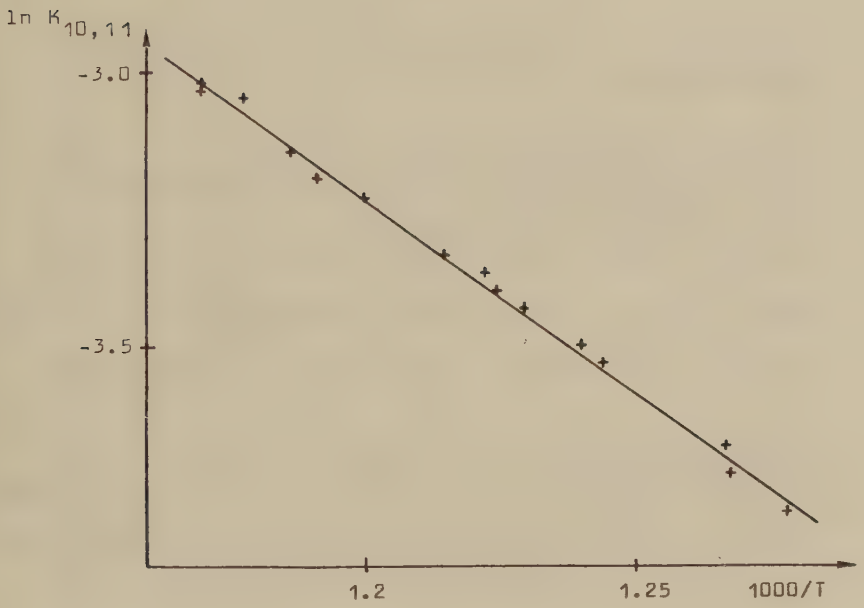


Abb. 12: Auftragung von ln $K_{10,11}$ = f (1/T).

$\Delta H_{10,11}$ = 14 ± 0.7 kcal/mol, $\Delta S_{10,11}$ = 10.3 ± 1 cal/K·mol

bzw.

$\Delta H_{10,11}$ = 59 ± 3 kJ/mol, $\Delta S_{10,11}$ = 43.5 ± 4 J/K·mol .

Die Fehlerangaben beziehen sich wieder auf eine Vertrauensgrenze von 95%. Die oben erwähnte Unsicherheit bezüglich der Größe des Extinktionskoeffizienten von $\underline{\underline{10}}$ ist ohne nennenswerten Einfluß auf die berechnete Enthalpiedifferenz*). Selbst

---

*) Einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß findet man dagegen, wenn der Extinktionskoeffizient im Meßbereich eine endliche Temperaturabhängigkeit zeigt.

ein Fehler von 30% würde den ΔH-Wert um weniger als 0.1 kcal/mol ändern.

Auch die Berücksichtigung der Benzocyclobuten-Beimischung bei der Berechnung der erreichten Endtemperatur in der einfallenden Welle ändert die Enthalpiedifferenz nicht signifikant (vgl. 2.2). Weil temperaturabhängige thermodynamische Daten für Benzocyclobuten nicht bekannt sind, wurden als Näherung die thermodynamischen Daten von o-Xylol[32] benutzt und damit die in Tab. 4 wiedergegebenen Endtemperaturen errechnet. Behandelt man die Benzocyclobuten-Argon Mischungen als ideales Gas, so ändert sich die Enthalpiedifferenz ebenfalls nur um ca. 0.1 kcal/mol.

Für die Berechnung der Bildungsenthalpie des o-Chinodimethans (10) ist es erforderlich, die bei ca. 500°C ermittelte Enthalpiedifferenz auf 25°C umzurechnen. Da die hierzu erforderlichen C_p-Werte der Gleichgewichtspartner jedoch nicht bekannt sind, könnte man an eine Abschätzung mit Inkrementen denken[31]. Leider stehen aber auch diese nicht für alle benötigten Gruppen zur Verfügung. Es erscheint deshalb sinnvoller, eine Korrektur in Anlehnung an das strukturell verwandte Cyclobuten-Butadien-System vorzunehmen, dessen Reaktionsenthalpie sich zwischen 300 und 800 K um 0.93 kcal/mol ändert[32]. Diese Korrektur stellt sicher einen Maximalwert dar, da im o-Chinodimethan die Dienstruktur im Gegensatz zum Vergleichs-System in der cis-Konfiguration

fixiert ist.

Der Enthalpieunterschied zwischen o-Chinodimethan (10) und Benzocyclobuten (11) bei 298 K (25°C) errechnet sich somit zu 14.0 - 0.9 = 13.1 kcal/mol.

2.5. Diskussion

Weil der Enthalpieunterschied zwischen o-Chinodimethan (10) und Benzocyclobuten (11) durch die Gleichgewichtsmessung festgelegt ist, kann auch die Bildungsenthalpie von 10 ermittelt werden, wenn der entsprechende Wert für Benzocyclobuten bekannt ist.

Durch Verbrennungskalorimetrie wurde die Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens (11) unlängst zu ΔH_f^0 (g) = 47.7 kcal/mol bestimmt.[18]. Dieser Wert liegt um fast vier kcal/mol höher als die Bildungsenthalpie, die mit Hilfe der von Turner[33] ermittelten Hydrierwärme abgeleitet wurde. Diese Diskrepanz gab Veranlassung, die Hydrierwärmebestimmung zu wiederholen*). Das für die Bestimmung der Hydrierwärme benutzte Kalorimeter, die Meßmethode sowie ihre Genauigkeit sind in Lit.[35] beschrieben. Die Hydrierung wurde bei 25°C

---

*) Ich danke Herrn Dr.H.W.Lennartz für die Durchführung der Messung[34].

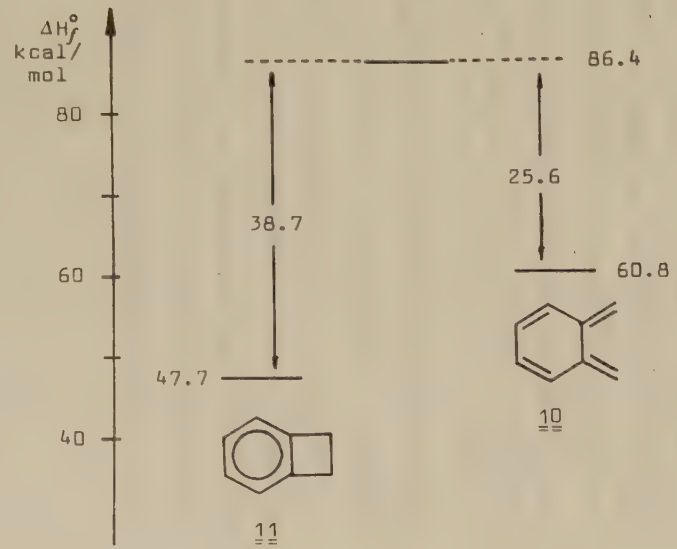
an einem Pd/C-Katalysator durchgeführt, als Lösungsmittelkorrektur wurde der Benzolwert[36] übernommen. Aus der ermittelten Hydrierwärme des Benzocyclobutens (11) von ΔH_H = -54.0 ± 0.2 kcal/mol, seiner Verdampfungsenthalpie von ΔH_v^o = 10.44 ± 0.03 kcal/mol[37] und der Bildungsenthalpie des bei der Hydrierung entstehenden Bicyclo[4.2.0]octans von $\Delta H_f^o(l)$ = -16.3 ± 0.7 kcal/mol[38] resultiert für die Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens (11) ein Wert von ΔH_f^o (g) = 48.1 ± 0.9 kcal/mol, der gut mit dem durch Verbrennungskalorimetrie bestimmten Wert übereinstimmt.

Dewar hatte die Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens aufgrund einer MINDO/3 Rechnung zu 59 kcal/mol angegeben[39]. Die Rechnung wurde von uns mit vollständiger Geometrieoptimierung wiederholt. Der so erhaltene Wert von ΔH_f^o = 48.5 kcal/mol kommt dem experimentellen Wert sehr nahe.

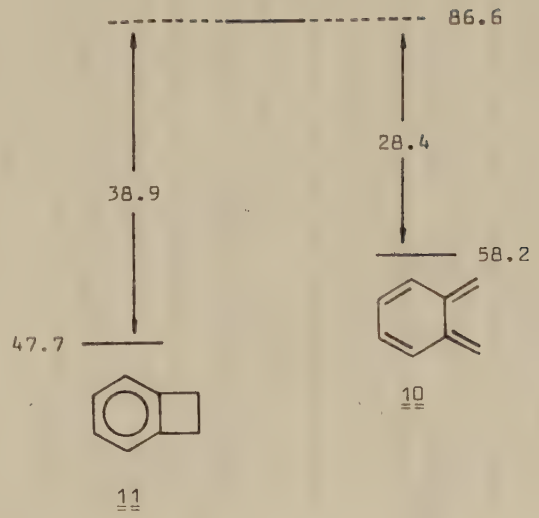
Mit dem durch Hydrierwärmebestimmung und MINDO-Rechnung abgesicherten Wert der Bildungsenthalpie des Benzocyclobutens ergibt sich die Bildungsenthalpie des o-Chinodimethans (10) zu 47.7 + 13.1 = 60.8 kcal/mol. Die Hyperfläche des o-Chinodimethan ⇌ Benzocyclobuten-Gleichgewichtes bei 298 K läßt sich damit nach Schema 2a) darstellen.
Vergleicht man die hier durch Stoßrohrversuche erhaltene Hyperfläche mit den von Biermann[18] angegebenen Werten (Schema 2b), so fällt auf, daß aus beiden Bestimmungen der gleiche Energiewert für den Übergangszustand der Umlagerung

Schema 2: Hyperfläche des o-Chinodimethan $\rightleftharpoons$ Benzocyclobuten-Gleichgewichtes bei 298 K

a) aus Stoßrohrwerten



b) nach Biermann[18]



von Benzocyclobuten (11) zum o-Chinodimethan (10) erhalten wird. Dilatometrisch[18] wurde diese Aktivierungsschwelle zu $\Delta H^{\neq}_{10,11}$ = 38.9 kcal/mol bestimmt, während aus den Stoßrohrmessungen ein Wert von 38.7 kcal/mol resultiert.
Unterschiedlich sind die Ergebnisse jedoch in bezug auf die Aktivierungsschwelle der Cyclisierung des o-Chinodimethans. Hier hat Biermann einen um fast 3 kcal/mol höheren Wert abgeleitet. Im Hinblick auf die innere Konsistenz von Gleichgewichts- und Kinetikwerten der Stoßrohrexperimente ist zu vermuten, daß die aus Blitzlicht-Photolyse-Daten abgeleiteten Werte von Biermann in der Tat, wie eingangs vermutet, fehlerhaft sind.

Das Interesse an der Bildungsenthalpie des o-Chinodimethans (10) leitet sich ab aus der Suche nach einer Erklärung für die ungewöhnliche Reaktivität dieses Moleküls. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Annahme einer negativen Resonanzenergie, durch die der Grundzustand des Moleküls angehoben würde.

Herkömmlicherweise definiert man als Resonanzenergie jene Differenz, die sich ergibt, wenn man die tatsächliche Energie eines Moleküls mit der eines Modells vergleicht, dessen Energie additiv aus Inkrementen aufgebaut wurde wobei sich eingebürgert hat, die Normierung auf 1,3-Butadien zu beziehen[40]. o-Chinodimethan läßt sich durch eine isodesmische Reaktion direkt aus zwei Butadien-Einheiten aufbauen.

10

Der hieraus resultierende Erwartungswert für die Bildungsenthalpie von 10 wäre dann 2 x 26.11 + 2 x 1.21 + 2.5 = 57.14 kcal/mol[41] wobei im Hinblick auf die sich ergebende cis-Butadien-Einheit der zusätzliche Betrag von 2.5 kcal/mol notwendig wird (Energieunterschied zwischen cis- und trans-Butadien[42]). Vergleicht man diesen Erwartungswert mit der tatsächlich beobachteten Bildungsenthalpie von 60.8 kcal/mol dann wird deutlich, daß das o-Chinodimethan in der Tat eine geringe negative Resonanzenergie von E_R = -3.7 kcal/mol besitzt.
Diesem Ergebnis stehen Rechnungen von Kollmar gegenüber, der für das p- bzw. o-Chinodimethan Resonanzenergien von +1.2[40] und +1.7 kcal/mol[43] angegeben hat. Die Differenz dürfte die Genauigkeit der Methode kaum überschreiten.

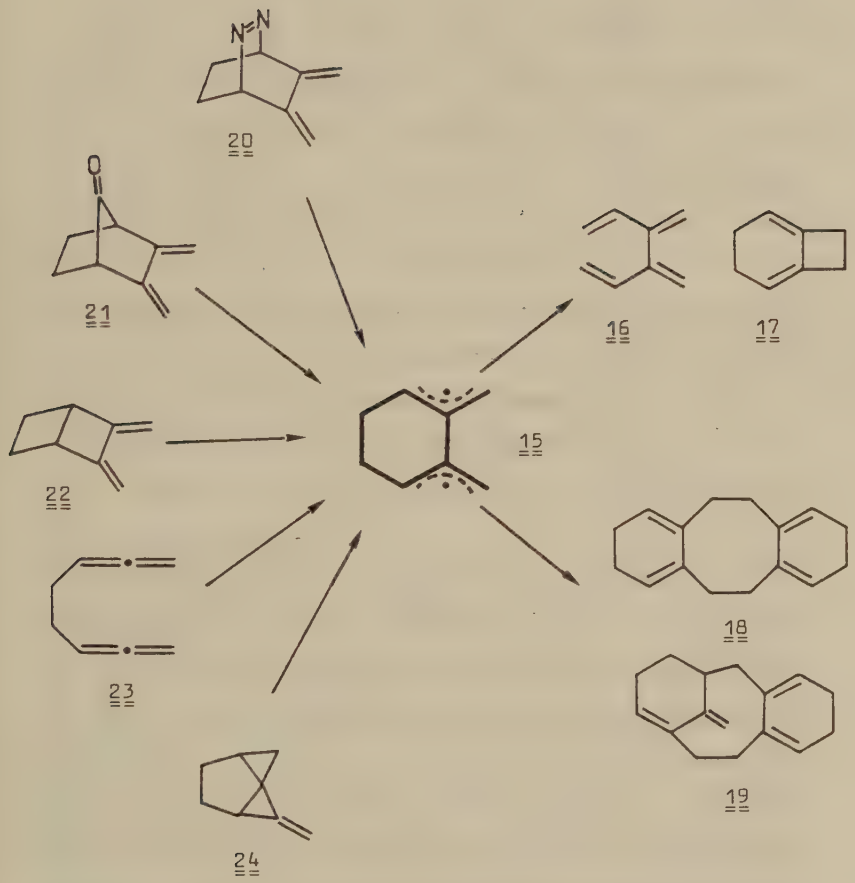
3. Das 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl

Während sich der Diradikalcharakter des o-Chinodimethans nur in der Resonanzstruktur 10a manifestiert, handelt es sich beim 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (15) um ein echtes Diradikal mit zwei ungepaarten Elektronen.

10 10a 15 15

Unter der Annahme einer planaren Struktur ergeben einfache HMO-Rechnungen für 15 eine Resonanzenergie von 2.0β[44]. Auch wenn diese Rechenmethode Resonanzenergien notorisch überschätzt, wird damit angedeutet, daß auch bei diesem Diradikal mit einer größeren Energiemulde zu rechnen ist.

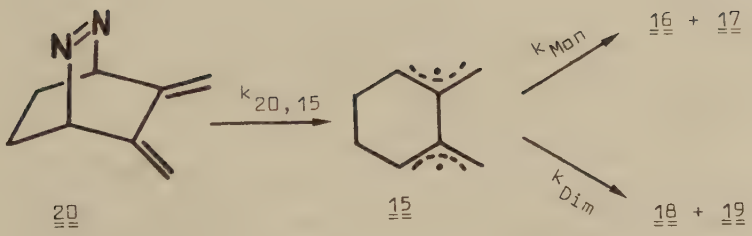
Tatsächlich gelang Biermann[45] kürzlich die Isolierung und spektroskopische Identifizierung von 15. Ausgehend von der Diazaverbindung 20 oder dem Keton 21 erhielt er bei der Bestrahlung in einer Argon-Matrix eine intensiv gelb gefärbte Substanz, deren langwelliges UV-Maximum mit dem von Hohlneicher, Dick und Kollmar[46] für 15 berechneten übereinstimmt. Eine weitere Abstützung brachte das EPR-Spektrum, das die für ein Triplett-Diradikal typischen Signale zeigt.



Schema 3: Vorläufer und Stabilisierungsprodukte des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyls (15)

Wie bereits Erker[47] gezeigt hatte, ist dieses Diradikal durch thermische bzw. photochemische Anregung der verschiedenen Substrate 20 - 24 zugänglich. Bei hinreichend niedrigen Konzentrationen, also beim Arbeiten in der Gasphase, stabilisiert es sich ausschließlich durch Umlagerung zu einem Gemisch aus 3,4-Dimethylen-1,5-Hexadien (16) und Bicyclo [4.2.0] octa-1,5-dien (17). Mit steigender Konzentration konkurriert mit der Bildung der Monomeren die Dimerisation des Diradikals, die in Lösung unter präparativen Bedingungen die dominierende Reaktion ist. Das Verhältnis der Monomeren zu den Dimeren wird außer durch die Konzentration auch durch die Reaktionstemperatur gesteuert, wobei der Monomerenanteil mit steigender Temperatur zunimmt.

Vor kurzem hat Jelich[48] versucht, die Energiedelle des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyls (15) zu bestimmen. Ausgehend von der Diazaverbindung (20) bestimmte er zum einen die Zerfallsparameter dieser Verbindung und zum anderen durch Blitzlichtphotolyse die Aktivierungsparameter für die Dimerisation des intermediär gebildeten Diradikals. Als dritte Größe wurde das konzentrations- und temperaturabhängige Verhältnis der monomeren zu den dimeren Stabilisierungsprodukten (16 + 17)/(18 + 19) bestimmt, aus dem mit Hilfe der zuvor gemessenen Geschwindikeitskonstanten $k_{20,15}$ und k_{Dim} die Geschwindigkeit für die Bildung der Monomeren (k_{Mon}) abgeleitet werden konnte. Als Ergebnis dieser Analyse wurde eine Energiedelle von 23.8 kcal/mol



für das Diradikal 15 errechnet. Dieser Wert war im Hinblick auf die hohe Reaktivität des Diradikals überraschend hoch und forderte eine unabhängige Verifizierung heraus.

3.1 Stoßwellenversuche

Aufgrund der von Jelich angegebenen kinetischen Parameter sollte bei der Gasphasenthermolyse der Diazaverbindung 20 bei 700 K die Konzentration des intermediär gebildeten Diradikals 15 bis auf ca. 5% der Substratkonzentration ansteigen (Abb. 13*). Das sollte hinreichend sein, um die Bildung und die Abreaktion von 15 direkt im Stoßrohr verfolgen zu können. Für diese Versuche mußte das Stoßrohr

*) Für k_{Mon} wurde ein A-Faktor von 10^{13} angenommen. Der von Jelich bestimmte Wert ist durch apparative Unzulänglichkeiten verfälscht[45].

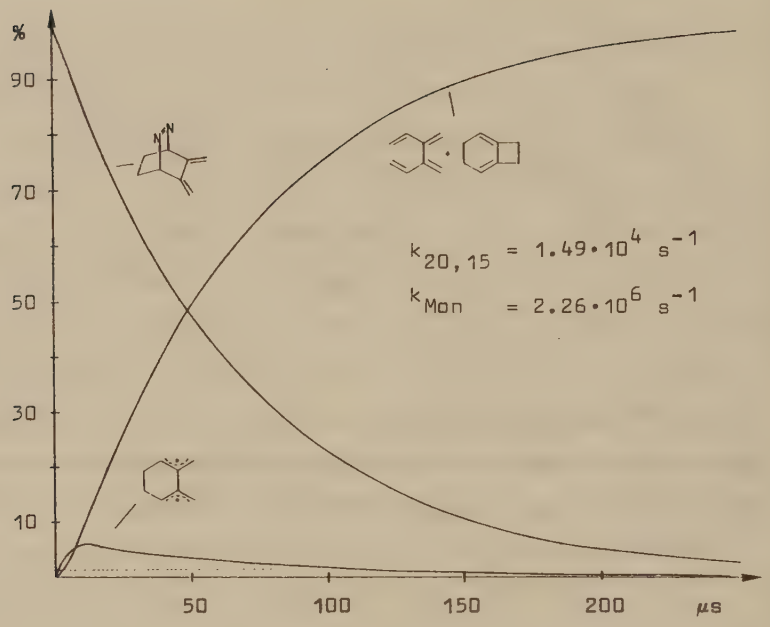


Abb. 13: Konzentrations-Zeit-Diagramm für den Zerfall der Diazaverbindung 20 bei 700 K (530°C).

auf 50°C aufgeheizt werden (Mischapparatur ca. 35°C) Der Dampfdruck des Substrates konnte unter diesen Bedingungen auf ca. $8 \cdot 10^{-2}$ Torr gesteigert werden. Bei einem Extinktionskoeffizienten des Diradikals von $\epsilon \simeq 2000$ bei $\lambda = 430$ nm (Matrixwert $\epsilon = 2400$) hätte das zu erwartende Signal um einen Faktor 5 über der Nachweisgrenze gelegen. Die Versuche verliefen jedoch negativ. Im Temperaturbereich zwischen 650 und 800 K konnte zwischen 380 und 440 nm kein irgendwie geartetes Signal beobachtet werden.

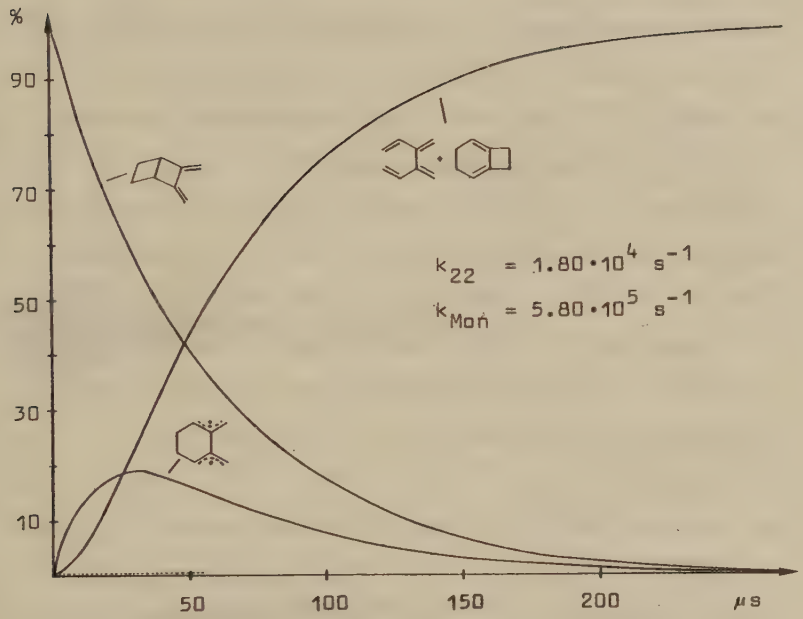


Abb. 14: Konzentrations-Zeit-Diagramm für den Zerfall des Bicyclus 22 bei 650 K (380°C).

Um die Konzentration des intermediären Diradikals zu erhöhen, wurde in einer zweiten Versuchsreihe als Substrat das 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexan (22) eingesetzt. Dieser Vorläufer zerfällt bereits bei Temperaturen ≥50°C quantitativ zum Diradikal 15. Geht man wieder von der von Jelich angegebenen Energiedelle von 23.8 kcal/mol aus, dann sollte bei Aktivierungsparametern für den Zerfall von 22 von E_a = 25.8 kcal/mol und A = 8.7·10^{12} s^{-1} *)

*) s. Abschnitt 3.2.

die Konzentration des intermediären Diradikals fast 20% der Substratkonzentration erreichen (Abb. 14).
Im Hinblick auf die jetzt erreichbare höhere Anfangskonzentration des Vorläufers (Dampfdruck ≥1 Torr bei Raumtemperatur) lag der Erwartungswert der intermediären Absorption des Diradikals um einen Faktor von mindestens 100 über der Nachweisgrenze. Wie die Abb. 15 repräsentativ für eine ganze Serie von Versuchen zeigt, gelang es aber auch ausgehend von diesem Vorläufer nicht, das intermediäre Diradikal nachzuweisen.

Um sicherzustellen, daß der Zerfall des Bicyclus 22 unter den Stoßrohrbedingungen noch in der angenommenen Weise erfolgt, wurde bei 265 nm die Bildung der Reaktionsprodukte spektroskopisch verfolgt. Wie die Abb. 16 zeigt, findet in der Tat eine Reaktion statt, und die Geschwindigkeit dieser Reaktion stimmt qualitativ mit einer Aktivierungsschwelle von ca. 25 kcal/mol für den Zerfall von 22 überein. Auf eine quantitative Auswertung dieser Versuche wurde verzichtet, weil auch das Substrat 22 bei dieser Wellenlänge eine endliche Restabsorption zeigt*).

---

*) Der Extinktionskoeffizient von 22 nimmt mit der Temperatur zu. Deshalb ändert sich die Absorption nach dem Schlierensignal sprungartig (Stufe).

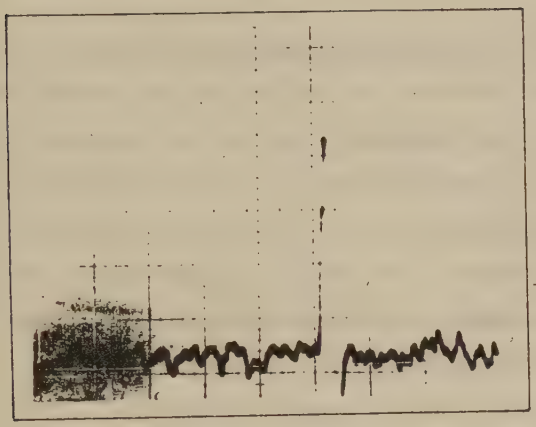


Abb. 15: Stoßrohrthermolyse von 22 bei T_2 = 664.5 K

λ = 424.1 nm
p_2/p_1 = 2.404
I_0 = 3980 mV
↑Ordinate: 50 mV/div
→Abszisse: 10 µs/div

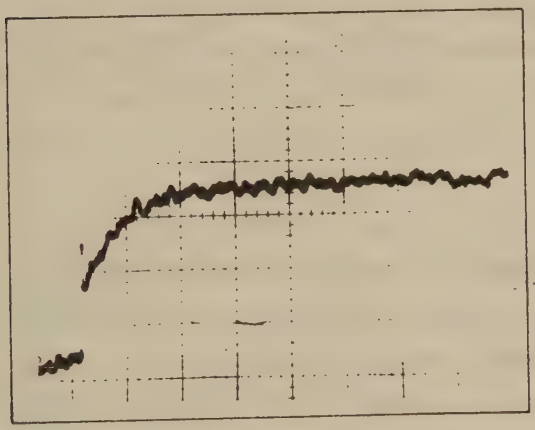
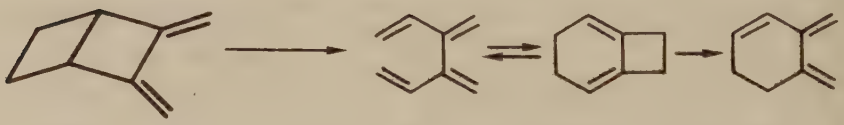


Abb. 16: Stoßrohrthermolyse von 22 bei T_2 = 629.8 K

λ = 265.2 nm
p_2/p_1 = 2.321
I_0 = 3950 mV
↑Ordinate: 200 mV/div
→Abszisse: 50 µs/div

Um die Produkte der Stoßwellenthermolysen zu identifizieren, wurde das Reaktionsgemisch gaschromatographisch analysiert. Hierzu wurde zum einen der gesamte Inhalt des Stoßrohres langsam durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle gepumpt. Die ausgefrorenen Produkte wurden dann analysiert. Zum anderen wurde bei einer weiteren Reihe von Versuchen die Reaktionsmischung nach der Thermolyse wieder in den evakuierten

Mischkolben eingelassen. Mit einer gasdichten Spritze wurden dann 2 ml Gasproben entnommen und analysiert. Die Auswertung erfolgte gegen einen dem Substrat beigemischten Standard (n-Hexan). Die Analyse bestätigte, daß ein vollständiger Umsatz zu den beiden Monomeren 16 und 17 erfolgt war. In ca. 10% Ausbeute wird außerdem eine weitere Substanz (25) gebildet, deren gaschromatographische Retentionszeit mit einem sekundären Thermolyseprodukt von 17 übereinstimmt[49].



22 16 17 25

Eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben des Diradikalsignals könnte auch darin bestehen, daß unter den Versuchsbedingungen das Singulett ⇌ Triplett-Gleichgewicht nicht etabliert wird. Das von Biermann[45] gefundene UV-Maximum bei 430 nm kommt nach den Rechnungen von Kollmar dem Triplett-Diradikal zu, während das Singulett-Diradikal kurzwelliger bei ca. 330 nm[50] absorbieren sollte. Unter diesem Gesichtspunkt wurden ausgehend vom Bicyclus 22 auch Stoßwellenversuche zwischen 310 und 360 nm durchgeführt. Aber auch in diesen Versuchen konnte die Bildung eines Intermediärproduktes nicht nachgewiesen werden.

3.2. Abfangversuche in der Gasphase

Der Mißerfolg der Stoßwellenversuche bestärkte die Zweifel an dem von Jelich angegebenen Wert für die Tiefe der Energiemulde des Diradikals von 23.8 kcal/mol.

Ein Mindestwert für diese Energiedelle sollte mit Hilfe von Abfangreaktionen abgeleitet werden können. Wenn es gelingt, einen Abfänger zu finden, der mit der intramolekularen Stabilisierung zu konkurrieren vermag, dann sollte sich aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Abfang- zu Umlagerungsprodukten die Differenz der Aktivierungsenergien der konkurrierenden Prozesse ableiten lassen.

In Lösung ist die zeitaufgelöste Verfolgung einer bimolekularen Reaktion neben einer monomolekularen Reaktion experimentell recht schwierig. Außerdem sollte bei den für die meisten Untersuchungsmethoden notwendigen hohen Konzentrationen die Dimerisation des Diradikals mit der Abfangreaktion konkurrieren und somit das kinetische Schema komplizieren.

Diese Schwierigkeiten sollten jedoch beim Arbeiten in der Gasphase nicht auftreten, und es wurden deshalb Gasphasenversuche mit unterschiedlich reaktiven Abfängern unternommen. Die am Lehrstuhl vorhandene und für unimolekulare Reaktionen bewährte Thermolyseapparatur wurde für diese besondere Problemstellung modifiziert.

3.2.1. Beschreibung der Apparatur

Die Thermolyseapparatur ist im wesentlichen identisch mit der, die vor kurzem in Lit.[1)] beschrieben wurde. Sie besteht im wesentlichen aus einem 20-l-Pyrex-Kolben, der durch einen Luftthermostaten mit einer Temperaturkonstanz von besser als 0.1°C beheizt werden kann. Zur Analyse wird in regelmäßigen Zeitabständen über einen Mischer eine Probeschleife gefüllt, deren Inhalt über eine geheizte Zuleitung direkt auf einen Gaschromatographen mit angeschlossenem Integrator und Schreiber gebracht wird. Da schon Vorversuche zeigten, daß das Diradikal mit Spuren von Sauerstoff sehr schnell reagiert, wurde die Apparatur hinsichtlich der Leckrate gründlich optimiert. Außerdem wurde die Probenentnahme dahingehend modifiziert, daß die Probenschleife über ein Puffervolumen und nicht nach längerem Durchströmen gefüllt wurde, um zu vermeiden, daß größere Mengen (>1%) der Reaktionsmischung abgesaugt wurden.

Die Reaktionsmischungen wurden in der bereits in Abschnitt 2.1 beschriebenen Mischapparatur hergestellt. Die dort beschriebene Apparatur wurde mit einem zweiten Gaseinlaß (über ein zweites Quecksilberüberdruckventil) ausgerüstet. Zur Druckmessung der eingesetzten Abfänger wurde ein 1000 Torr Baratron (MKS 220 AHS-D-1000) benutzt. Der Ausgang der Mischapparatur wurde über eine Glaszuleitung an die Kinetikapparatur angeschlossen.

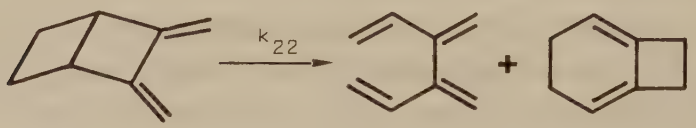
Das eingesetzte Butadien (2.8, Messer-Grießheim) wurde zur Entfernung von Sauerstoffresten in der Mischapparatur umkondensiert. Dazu wurde zunächst der 50-l-Kolben mit einer Atmosphäre Butadien gefüllt, das anschließend in einen 1-l-Kolben, der mit Aceton-Trockeneis gekühlt war, einkondensiert wurde. Nach dem anschließenden Evakuieren von 50-l-Kolben und Mischkreuz wurde das Butadien expandiert und die Prozedur wiederholt.
Das eingesetzte Argon (4.0) wurde ohne weitere Reinigung benutzt. Um den Restsauerstoffgehalt aus dem als Quencher eingesetzten SF_6 (2.8, Linde) zu entfernen, wurden in die Gaszuleitung OXISORB-Patronen (Messer-Grießheim) geschaltet.

Sauerstoff wurde in Form von synthetischer Luft verwendet. Die genaue Konzentration des Sauerstoffs in der synthetischen Luft wurde gaschromatographisch gegen Normalluft als Standard bestimmt. Die für die Abfangversuche benutzte Charge enthielt 20.76% Sauerstoff und 79.24% Stickstoff. Verunreinigungen >0.01% konnten nicht festgestellt werden.

Eine genauere Beschreibung der Versuche wird im experimentellen Teil gegeben.

3.2.2. Abfangreaktionen mit 1,3-Butadien

Um in der Gasphase arbeiten zu können, wurde als Substrat das 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexan (22) verwendet, das sich schon bei Temperaturen $\geq 50^{\circ}C$ quantitativ in ein Gemisch aus Divinylbutadien (16) und Bicyclo[4.2.0]octa-2,5-dien (17) umlagert[47].



22 16 17

Der Zerfall von 22 wurde im Temperaturbereich von 45 bis $95^{\circ}C$ kinetisch verfolgt. Die Reaktion folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 5 aufgelistet. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gehorcht einer Arrhenius-Auftragung (Abb. 17),

$$k_{22} = (8.8 \pm 2.1) \cdot 10^{12} \exp[-((25.8 \pm 0.2)\text{kcal})/RT] \quad s^{-1}$$

bzw.

$$k_{22} = (8.8 \pm 2.1) \cdot 10^{12} \exp[-((108 \pm 1)\text{kJ})/RT] \quad s^{-1}$$

wobei sich die Fehlerangaben auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

Tab. 5: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion $\underline{\underline{22}} \longrightarrow \underline{\underline{16}} + \underline{\underline{17}}$

T/°C	$k_{22} \cdot 10^5/s^{-1}$
45.43	1.63
55.45	5.81
55.72	5.95
60.38	10.1
69.28	29.0
69.40	27.8
69.40	29.1
69.40	28.8
82.92	122
82.96	120
94.58	384
94.58	387

Hieraus ergeben sich die Eyring-Parameter zu:

$$\Delta H^{\ddagger}_{22}\ (70^{\circ}C) = 25.2\ \text{kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger}_{22}\ (70^{\circ}C) = -1.6\ \text{cal/K}\cdot\text{mol}$$

Diese Werte unterscheiden sich deutlich von den von Bauld[51] in Lösung ermittelten kinetischen Parametern ($\Delta H^{\ddagger}_{22}$ = 17.46 kcal/mol; $\Delta S^{\ddagger}_{22}$ = -22.66 cal/K mol), die vermutlich aus der Überlagerung der monomolekularen Zerfallsreaktion mit einer bimolekularen Reaktion von $\underline{\underline{15}}$ mit $\underline{\underline{22}}$, $\underline{\underline{16}}$ und $\underline{\underline{17}}$ resultieren.

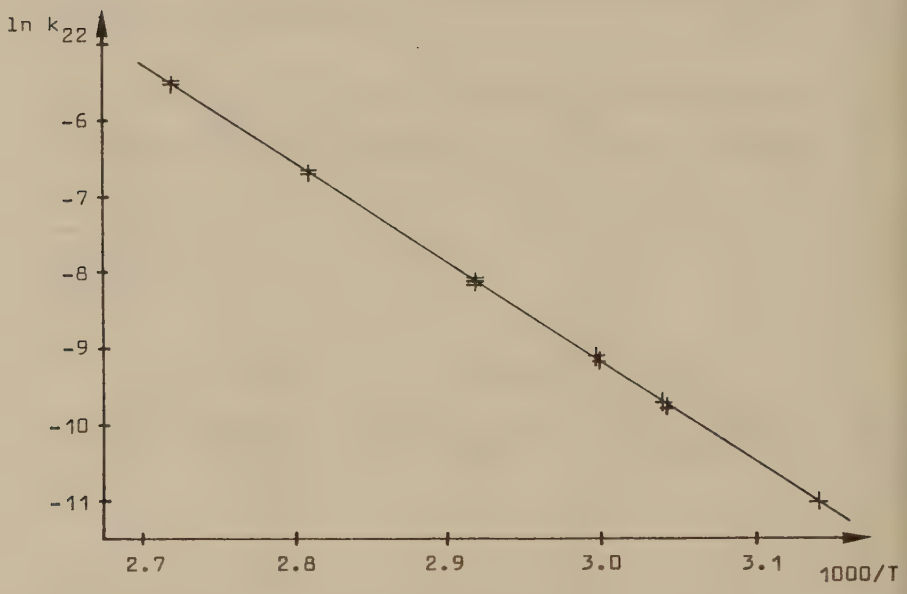
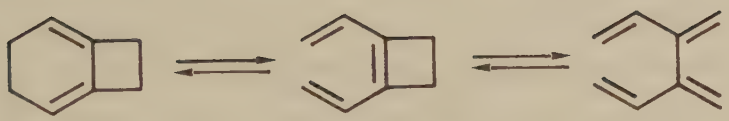


Abb. 17: Arrhenius-Diagramm $\underline{\underline{22}} \rightarrow \underline{\underline{16}} + \underline{\underline{17}}$

Die Reaktionsprodukte werden bei Drücken ≥ 5 Torr über den ganzen Druckbereich in einem konstanten Verhältnis von $\underline{\underline{16}}$: $\underline{\underline{17}}$ = 29 : 71 gebildet*). Erst beim Übergang zu sehr kleinen Drücken ($\leq 10^{-1}$ Torr) ändert sich das Verhältnis zugunsten von $\underline{\underline{16}}$. Als ein weiteres Reaktionsprodukt wird jetzt auch das Divinylcyclobuten ($\underline{\underline{26}}$) gebildet. Augenscheinlich kommt es unter diesen Bedingungen zu einer durch chemische Aktivierung verursachten wechselseitigen Umlagerung von

*) s. exper. Teil

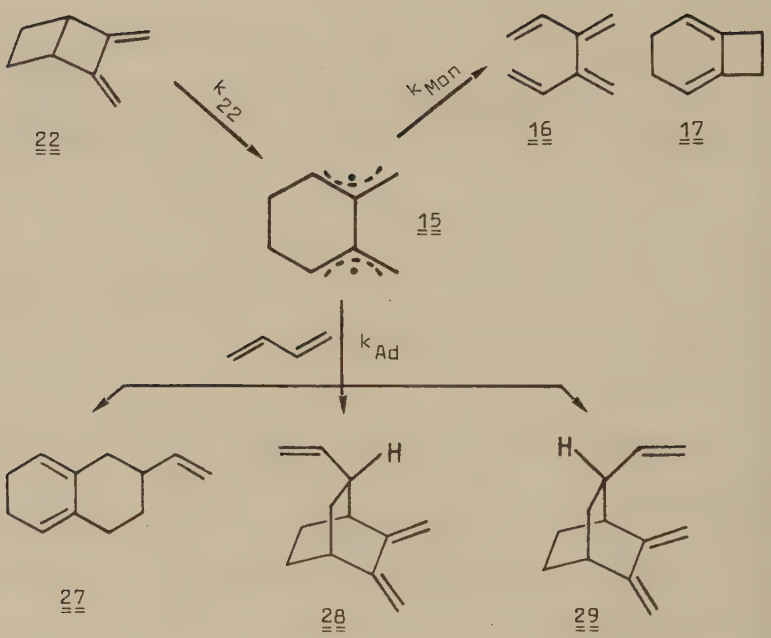


17 26 16

17 und 16, für die gezeigt worden war, daß sie über das Divinylcyclobuten erfolgt[47].

Die Gasphasenabfangversuche wurden mit relativ unreaktiven Abfängern begonnen. Versuche, das intermediäre Diradikal mit Kohlenmonoxid oder Ethylen abzufangen, blieben aber bis zu Abfängerkonzentrationen von 300 Torr ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ mol/l) erfolglos.

Anders verlief die Reaktion mit 1,3-Butadien. Bei der Thermolyse von 22 werden jetzt neben den Umlagerungsprodukten 16 und 17 drei neue Produkte in einem temperaturunabhängigen Verhältnis von 6 : 1 : 1 (27 : 28 : 29) beobachtet, die aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften (s. exp. Teil) als die gesuchten Abfangprodukte 27, 28 und 29 anzusprechen sind (Schema 4). Die Zerfallsgeschwindigkeit des Substrates ändert sich in Butadien nicht. Außerdem wurde durch einen Blindversuch sichergestellt, daß die Abfangprodukte nicht einer sekundären Reaktion zwischen 16 und 17 und dem Butadien entstammen. Auch Butadien selbst dimerisiert erst bei höheren Temperaturen, wie ein Vergleich mit den von Huybrechts



Schema 4: Reaktionsverlauf der Abfangreaktion mit 1,3-Butadien

ermittelten Aktivierungsparametern zeigt[53]. Da die Abfangversuche in Gegenwart eines sehr großen Butadienüberschusses durchgeführt wurden ([Butadien]/[22] > 100), läßt sich der Reaktionsverlauf nach einem Zeitgesetz pseudoerster Ordnung auswerten. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der konkurrierenden Prozesse ist damit gegeben durch Gl. 9.

$$\frac{k_{Mon}}{k_{Ad}} = \frac{([16] + [17])}{([27] + [28] + [29])} \cdot [\text{Butadien}]_0 \qquad \text{Gl. 9}$$

Bei der Auswertung der Messungen traten jedoch Schwierigkeiten auf. So wurde tendenziell bei Versuchen mit höherer Anfangskonzentration an Butadien, aber gleicher Temperatur, ein scheinbar etwas höherer Wert für k_{Mon}/k_{Ad} gefunden, oder - anders betrachtet - bei höheren Konzentrationen an Butadien ergab die GC-Analyse etwas zu kleine Werte für die Abfangprodukte. Die Ursache dieser Beobachtung ist der niedrige Dampfdruck der Abfangprodukte. Das GC-Abnahmesystem der Kinetikapparatur konnte nur auf Temperaturen von ca. 60°C geheizt werden, weil sonst eine signifikante Zersetzung des Bicyclus 22 während der Analysezeit auftrat.
Die Messungen wurden deshalb nach einem Zeitgesetz für eine Parallelreaktion erster Ordnung ausgewertet (Gl. 10, Gl. 11)[25].

$$k_{22} = k_{Mon} + k_{Ad}\,[\text{Butadien}]_o \qquad \text{Gl. 10}$$

$$([16] + [17]) = ([16] + [17])_o + \frac{k_{Mon}[22]_o}{k_{22}} \cdot \left[1 - e^{-k_{22}\,t}\right] \qquad \text{Gl. 11}$$

Die Zerfallskonstante k_{22} wurde durch Auswertung gegen den Standard p-Xylol erhalten. Die Auftragung der Monomerenkonzentration (Σ 16 + 17) gegen die Umsatzvariable ($1 - e^{-k_{22}t}$) ergibt eine Gerade, aus deren Steigung k_{Mon} ermittelt werden kann ($r \geq .9999$). Die Geschwindigkeitskonstante k_{Ad} der Abfangreaktion wurde aus der Differenz von k_{22} und k_{Mon} ermittelt.

Tab. 6: k_{Mon}/k_{Ad} als Funktion der Temperatur

T/°C	$k_{Mon}/k_{Ad} \cdot 10^2/mol \cdot l^{-1}$	Butadien $/mol \cdot l^{-1}$
45.43	1.01	$1.30 \cdot 10^{-2}$
55.55	1.81	$1.38 \cdot 10^{-2}$
55.72	1.69	$3.98 \cdot 10^{-3}$
60.38	2.11	$2.59 \cdot 10^{-2}$
60.43	2.12	$1.02 \cdot 10^{-2}$
69.28	3.39	$2.55 \cdot 10^{-2}$
69.40	3.78	$1.95 \cdot 10^{-2}$
69.40	3.54	$1.14 \cdot 10^{-2}$
82.96	6.64	$2.54 \cdot 10^{-2}$

Mit diesen Beziehungen wurden für 9 Temperaturen zwischen 45 und 83°C die in Tab. 6 zusammengestellten Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt, wobei sich jeder Wert auf 4 bis 10 Messungen zwischen 10 und 90% Umsatz stützt. Die Temperaturabhängigkeit von k_{Mon}/k_{Ad} läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung ausdrücken (Abb. 18), wobei sich die Fehlerangaben wieder auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

$$k_{Mon}/k_{Ad} = (7.4 \pm 8.9) \cdot 10^5 \exp[-((11.5 \pm 0.8)\text{kcal})/RT] \; mol \cdot l^{-1}$$

bzw.

$$k_{Mon}/k_{Ad} = (7.4 \pm 8.9) \cdot 10^5 \exp[-((48 \pm 3)\text{kJ})/RT] \; mol \cdot l^{-1}$$

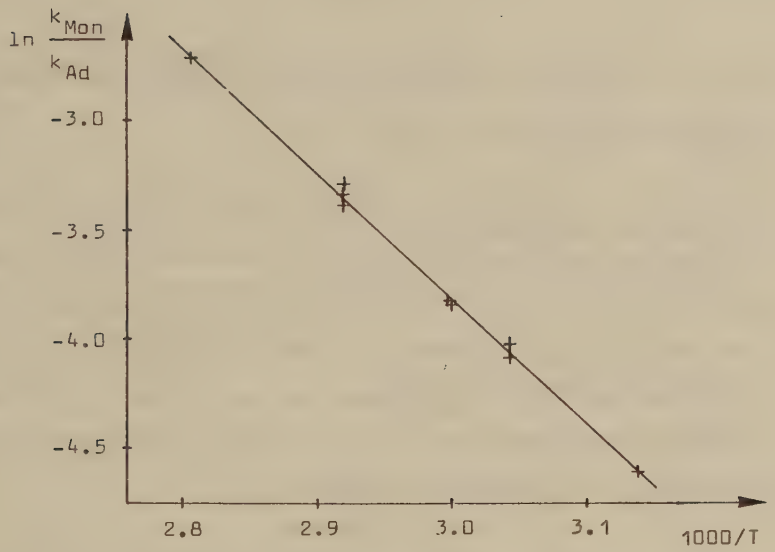


Abb. 18: "Arrhenius"-Diagramm der Butadien-Abfangversuche

Damit ergibt sich der Unterschied in der Aktivierungsenergie der konkurrierenden Prozesse zu 11.5 kcal/mol. Diese Größe stellt einen Mindestwert für die Tiefe der Energiedelle des Diradikals 15 dar.

Aus dem erhaltenen Verhältnis der A-Faktoren von k_{Mon} und k_{Ad} läßt sich der A-Faktor der Umlagerung des Diradikals in die Monomeren abschätzen. Für andere [4+2]- und [2+2]-Additionen in der Gasphase werden normalerweise A-Faktoren von lg A = 6 bis lg A = 7.5 gefunden[64,65]. Für die Dimerisation des Butadiens zum Vinylcyclohexen bzw. zum Cis-cycloocta-1,5-dien findet man A-Faktoren von lg A = 6.97 bzw. lg A = 7.65[52]. Unterstellt man, daß Butadien mit einem ähnlichen A-Faktor mit dem Diradikal reagiert, so erhält man

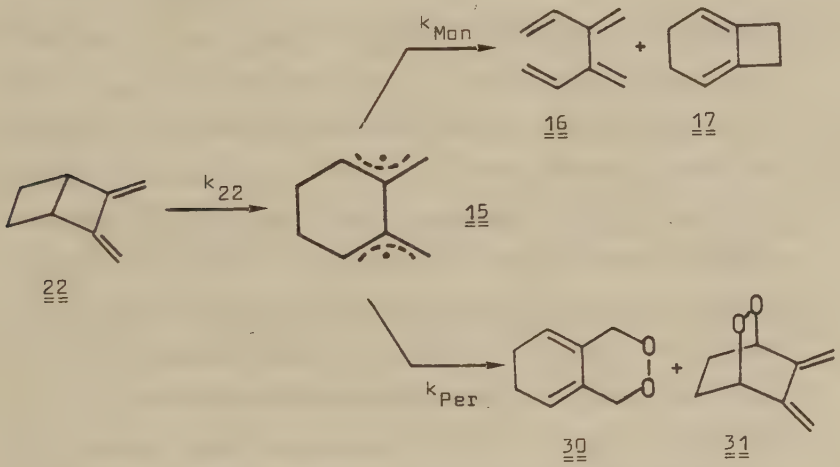
für die Stabilisierungsreaktion des Diradikals zu den Monomeren einen A-Faktor von ca. 10^{13} s^{-1}.

Naturgemäß werden die mit Hilfe von Konkurrenzexperimenten ermittelten Differenzen von Aktivierungsenergien sich dem gesuchten Wert für die Tiefe des Potentialtopfes des Diradikals um so mehr nähern, je kleiner die Aktivierungsschwelle der Vergleichsreaktion ist.Mit zunehmend reaktiveren Abfängern sollten wir uns daher sukzessiv dem eigentlichen Wert für diese Energiemulde nähern.

Unter diesem Aspekt wurde nach möglichst reaktiven Abfängern für das Diradikal 15 gesucht. In der Chemie der freien Radikale zählt die Reaktion mit Sauerstoff mit zu den schnellsten Reaktionen die wir kennen, und es wurde deshalb überprüft, ob dieses Reagenz auch für die Abfangreaktion des Diradikals 15 geeignet ist.

3.2.2. Abfangversuche mit Sauerstoff

Beim Erhitzen von 22 in mit Sauerstoff gesättigten Lösungen werden als die alleinigen Reaktionsprodukte die Peroxide 30 und 31 gebildet[45]. Es war daher nicht überraschend, daß auch bei der Gasphasenthermolyse von 22 in Gegenwart von Sauerstoff die gleichen Peroxide auftreten.



Schema 5: Abfangreaktion mit Sauerstoff

Überraschend war dagegen aber die Geschwindigkeit dieser Abfangreaktion. So ist eine konkurrierende Bildung von Umlagerungsprodukten (16, 17) und Peroxiden (30, 31) nur dann zu beobachten, wenn die Thermolyse bei Sauerstoffkonzentrationen durchgeführt wird, die in der Größenordnung der Substratkonzentration liegen ($\cong 10^{-6}$ (!) mol/l). Die Auswertung kann dann aber nicht mehr pseudo erster Ordnung

erfolgen. Der Quotient aus den Geschwindigkeitskonstanten der Konkurrenzreaktionen ist jetzt gegeben durch Gl. 12 (Abl. 1)*).

$$\frac{k_{Mon}}{k_{Per}} = [O_2] \cdot \frac{d([\underline{\underline{16}}] + [\underline{\underline{17}}])}{d([\underline{\underline{30}}] + [\underline{\underline{31}}])} \qquad \text{Gl. 12}$$

Um $d([\underline{\underline{16}}] + [\underline{\underline{17}}])/d([\underline{\underline{30}}] + [\underline{\underline{31}}])$ zu ermitteln, wurde der Konzentrations-Zeit-Verlauf der Thermolyse von $\underline{\underline{22}}$ in Gegenwart unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen gemessen. Weil der niedrige Dampfdruck der Peroxide bei den Temperaturen des GC-Entnahmesystems einen quantitativen Nachweis schwierig macht, wurde aus Genauigkeitsgründen die Menge an gebildetem Peroxid aus der Differenz der Anfangskonzentration an $\underline{\underline{22}}$, der zeitlichen Konzentration an $\underline{\underline{22}}$ sowie der Menge an gebildeten Peroxiden ermittelt.
Die Peroxide sind in diesem Temperaturbereich stabil, wie die Abb. 19 zeigt, bei der die Anfangskonzentration an Sauerstoff nur 38% der Startkonzentration an Bicyclus $\underline{\underline{22}}$ betrug.

Eine genauere Analyse der Konzentrations-Zeit-Kurven zeigte aber, daß das Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukten nicht nur durch Substrat- und Sauerstoffkonzentration bestimmt wird, sondern auch vom jeweils herrschenden Gesamtdruck.
Die Abb. 20 zeigt als repräsentatives Beispiel Thermolysen

*) Ableitungen (Abl.) s. 9. Formelableitungen

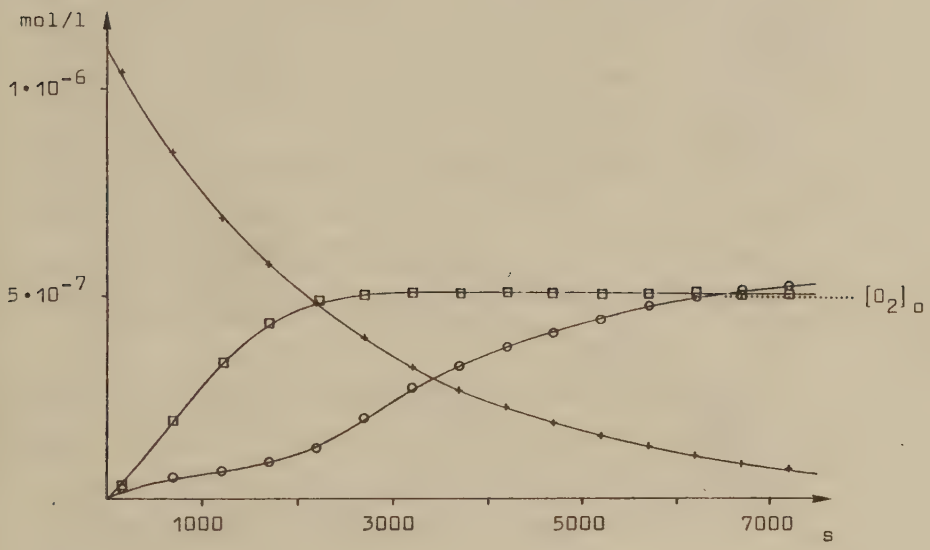
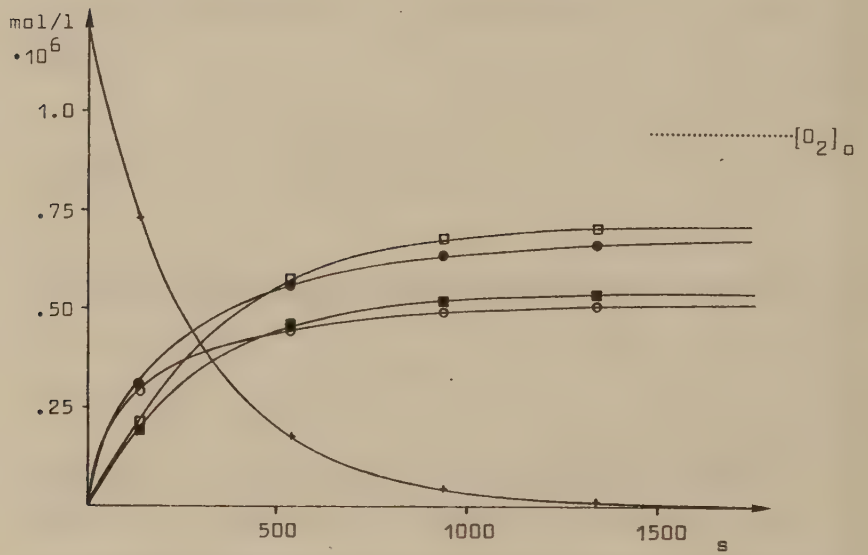


Abb. 19: Konzentrations-Zeit-Kurven der Thermolyse unter Sauerstoff bei 71.7°C.
(+) = 22, (o) = ∑16 + 17, (□) = ∑30 + 31.

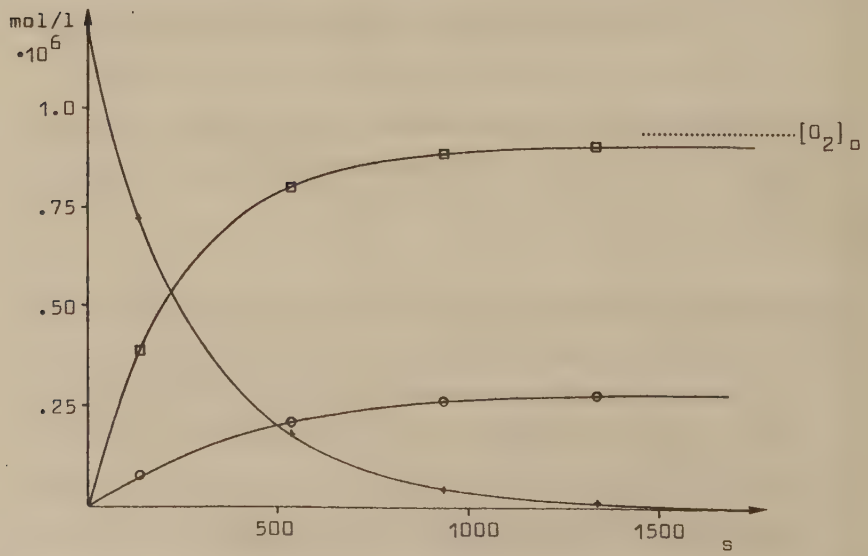
bei 92.8°C, bei denen bei sonst gleichen Bedingungen die Reaktion in Gegenwart unterschiedlicher Drücke von verschiedenen Gasen durchgeführt wurde.

Diese Druckabhängigkeit steht nicht im Einklang mit dem durch Gl. 12 beschriebenen kinetischen Schema. Bei diesem Effekt kann es sich nicht um das Resultat eines durch chemische Aktivierung hoch angeregten Diradikals handeln, dessen Lebensdauer zu kurz ist, um durch Sauerstoff abgefangen zu werden. Wie bereits weiter oben erwähnt, werden bei der Ther-

Abb. 20: Konzentrations-Zeit-Kurven des Zerfalls von $\underline{\underline{22}}$ (+) sowie der Monomeren- ($\Sigma(\underline{\underline{30}} + \underline{\underline{31}})$ = (o)) und Peroxidbildung ($\Sigma(\underline{\underline{30}} + \underline{\underline{31}})$ = (□)) bei 92.8°C, $[O_2]_o = 9.5 \cdot 10^{-7}$ mol/l



a) Thermolyse unter 91.7 (o , □) bzw. 6.1 Torr (● , ■) Argon



b) Thermolyse unter 93.7 Torr SF_6 oder CF_4

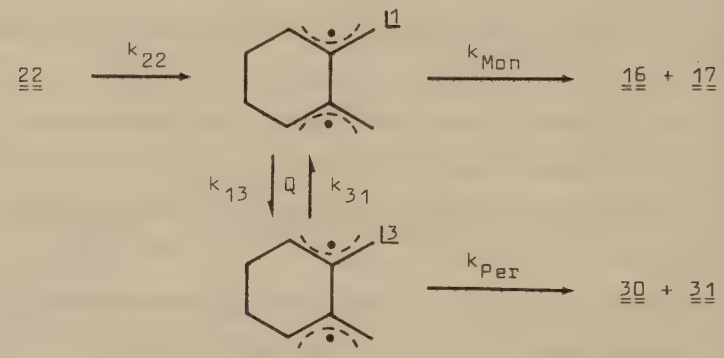
molyse von 22 bei Drücken $\gtrsim$5 Torr die Umlagerungsprodukte 16 und 17 in einem vom Druck unabhängigen Verhältnis gebildet, womit der chemischen Aktivierung des Diradikals enge Grenzen gesetzt sind. In Übereinstimmung hiermit wird bei den Versuchen in Tetrafluorkohlenstoff (CF_4) und Schwefelhexafluorid (SF_6) das bicyclische Monomere 17 in einer Ausbeute von 71.6 $\pm$ 0.3 bzw. 71.5 $\pm$ 0.5 % gebildet, während in 90 Torr Argon 71.8 $\pm$ 0.4 % an 17 beobachtet werden.

Eine naheliegende Erklärung für die beobachtete Druckabhängigkeit ist die Annahme, daß die konkurrierenden Prozesse keine gemeinsame Vorstufe haben, daß vielmehr die Umlagerungsprodukte sich vom Singulett-Diradikal ($15^{\sqcup 1}$) ableiten, während die Bildung der Peroxide eine Reaktion des Triplett-Diradikals ($15^{\sqcup 3}$) ist. Berücksichtigt man, daß das Singulett $\rightleftharpoons$ Triplett-Gleichgewicht nur in Gegenwart eines effektiven Stoßpartners schnell ist und daher als bimolekulare Reaktion behandelt werden kann, dann ergibt sich für das Verhältnis von $d([16] + [17]) / d([30] + [31])$ (s. Abl. 2):

$$\frac{d([16] + [17])}{d([30] + [31])} = \frac{k_{Mon}}{k_{13}[Q]} + \frac{k_{Mon}}{k_{Per}} \cdot \frac{k_{13}}{k_{31}} \cdot \frac{1}{[O_2]} \qquad \text{Gl. 13 ,}$$

wobei "Q" der Stoßpartner ist. Nur wenn $k_{13}[Q]$ hinreichend groß gegen k_{Mon} ist, geht Gl. 13 in Gl. 12 über. Anscheinend ist das bei 90 Torr Argon noch nicht gegeben. Unter diesen

Bedingungen kommt es augenscheinlich nicht zur Ausbildung eines Singulett ⇌ Triplett-Gleichgewichtes.



Die beobachtete Druckabhängigkeit von Umlagerungs- zu Abfangprodukten nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu. Im Sinne von Gl. 13 ist das unmittelbar verständlich, wenn man bedenkt, daß k_{Mon} wegen der größeren Aktivierungsschwelle eine sehr viel größere Temperaturabhängigkeit besitzt als k_{13}, womit die Gleichgewichtseinstellung $15^{1} \rightleftharpoons 15^{3}$ mit steigender Temperatur zunehmend gestört wird.

Zu einem druckunabhängigen Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukten kommt man, wenn die Thermolysen in Gegenwart größerer Konzentrationen ($\gtrsim$100 Torr) von SF_6 oder CF_4 durchgeführt werden, die wiederholt zur Einstellung von Singulett ⇌ Triplett-Gleichgewichten verwendet wurden[54]. Ein signifikanter Effektivitätsunterschied zwischen beiden Stoßpartnern konnte nicht festgestellt werden (Abb. 20).

Unter diesen Bedingungen (150 Torr SF_6) wurde für 9 Temperaturen zwischen 58 und 97°C der Konzentrations-Zeit-Verlauf der Thermolyse von Gemischen aus $\underline{\underline{22}}$ und Sauerstoff bestimmt. Unter der Annahme eines eingestellten Singulett ⇌ Triplett-Gleichgewichtes ergibt sich für die Bildung der Umlagerungsprodukte ($\underline{\underline{16}}$ + $\underline{\underline{17}}$): *)

$$\frac{d([\underline{\underline{16}}] + [\underline{\underline{17}}])}{d\,t} = \frac{k_{22}[\underline{\underline{22}}]}{1 + \frac{k_{13}}{k_{31}} \cdot \frac{k_{Per}}{k_{Mon}} \cdot [O_2]} \qquad \text{Gl. 14}$$

$$= \frac{k_{22}[\underline{\underline{22}}]}{1 + \frac{[O_2]}{N}} \qquad \text{Gl. 15}$$

Die Berechnung von "N" erfolgte durch Anpassung des nach Gl. 15 simulierten Konzentrations-Zeit-Verlaufs an die experimentellen Meßwerte, wobei für die Optimierung ein SIMPLEX-Verfahren benutzt wurde[26,27]. Da die exakte Bestimmung der Sauerstoff-Anfangskonzentration sich als schwierig erwies (Leckrate der Apparatur, Restsauerstoff im SF_6), wurde diese Größe in die SIMPLEX-Optimierung mit einbezogen. Die so errechneten Sauerstoff-Anfangskonzentrationen lagen im Mittel ca. 3 bis 4% über den experimentell bestimmten Werten. Ein repräsentatives Beispiel einer solchen Anpassung ist in Abb. 21 wiedergegeben.

Die Tab. 7 zeigt die für die einzelnen Temperaturen nach

*) s.Abl. 1

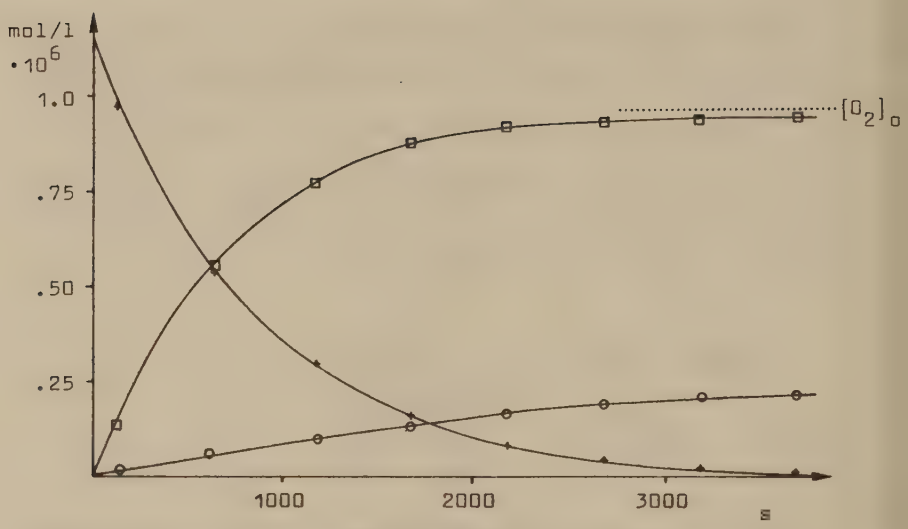


Abb. 21: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Thermolyse von $\underline{\underline{22}}$ unter Sauerstoff bei 82.06°C.
(+) = $\underline{\underline{22}}$, (o) = $\sum(\underline{\underline{16}} + \underline{\underline{17}})$, (□) = $\sum(\underline{\underline{30}} + \underline{\underline{31}})$
$[\underline{\underline{22}}]_o = 1.10 \cdot 10^{-6}$ mol/l, $[O_2]_o = 9.57 \cdot 10^{-6}$ mol/l,
$p_{SF_6} = 140$ Torr, ⌒ N = $5.36 \cdot 10^{-8}$ mol/l.

diesem Verfahren ermittelten Werte für "N". Die Auftragung von ln N gegen 1/T ergibt eine Gerade, aus der sich die Temperaturabhängigkeit von N ableiten läßt (Abb. 22).

$$N = (1.9 \pm 3.0)\ 10^2 \exp[-((15.5 \pm 1.0)\text{kcal})/RT]\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

bzw.

$$N = (1.9 \pm 3.0)\ 10^2 \exp[-((65 \pm 4)\text{kJ})/RT]\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Fehlergrenzen entsprechen dem 95% Konfidenzintervall.
Da $\underline{\underline{15}}^{\square 1}$ und $\underline{\underline{15}}^{\square 3}$ im Gleichgewicht vorliegen, gilt Gl. 16:

Tab. 7: Temperaturabhängigkeit von "N"

T/°C	$N \cdot 10^8$ mol/l
58.66	1.27
66.42	2.22
70.37	2.53
77.37	4.17
80.89	5.75
82.06	5.36
86.36	8.36
96.93	13.9
96.96	13.9

$$\ln \frac{k_{31}}{k_{13}} = -\frac{\Delta G_{13}}{RT} = -\frac{\Delta H_{13}}{RT} + \frac{\Delta S_{13}}{R} \qquad \text{Gl. 16} \quad .$$

Damit ist die Temperaturabhängigkeit von N gegeben durch Gl. 17:

$$\ln N = \ln \frac{k_{Mon}}{k_{Per}} + \ln \frac{k_{31}}{k_{13}} = -\frac{\Delta E_a + \Delta H_{13}}{RT} + \ln \frac{A_{Mon}}{A_{Per}} + \frac{\Delta S_{13}}{R}$$

Gl. 17 ,

womit die aus der Auftragung von ln N gegen 1/T resultierende "Aktivierungsenergie" von 15.5 kcal/mol als die Summe aus der Differenz der Aktivierungsenergien der konkurrierenden Prozesse (E_a(Mon) - E_a(Per)) und der Enthalpiedifferenz zwischen dem Singulett- und Triplett-Zustand des Diradikals 15 ausgewiesen ist.

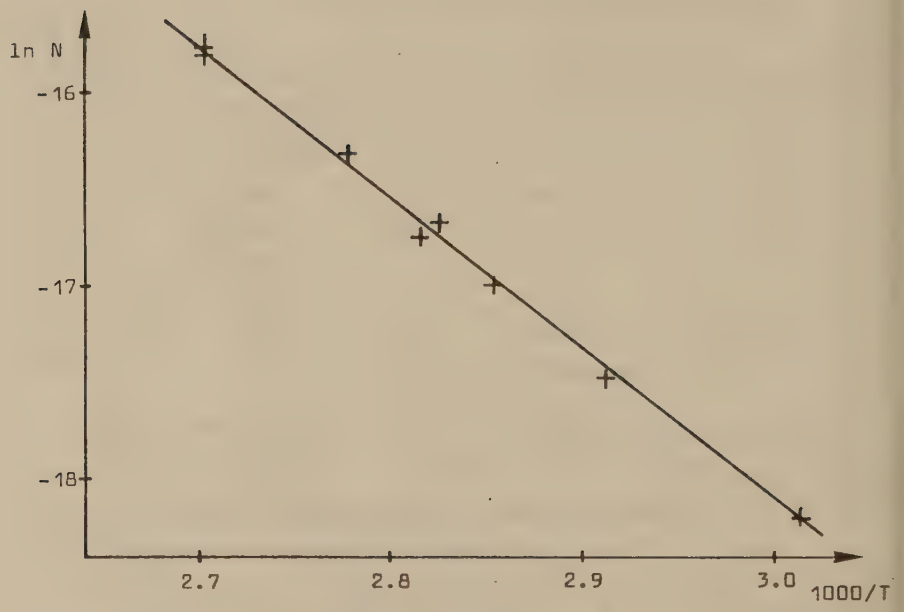
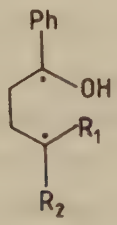


Abb. 22: "Arrhenius-Diagramm" für N

Macht man die begründete Annahme, daß die Aktivierungsenergie der Peroxidbildung aus dem Triplett-Diradikal vernachlässigbar klein ist (< 1 kcal/mol)[55], dann entspricht die ermittelte Energiedifferenz von 15.5 kcal/mol direkt der Tiefe des Potentialtopfes, in der sich das Diradikal 15 befindet. Eine Energiemulde wird korrekterweise durch eine Enthalpiedifferenz beschrieben, was bedingt, daß die Aktivierungsenergien durch Aktivierungsenthalpien zu ersetzen sind. Damit vergrößert sich die Energiemulde des Diradikals auf 15.5 + RT = 16.2 kcal/mol.

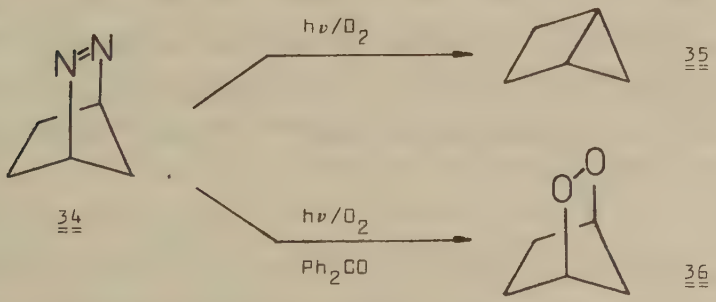
Für die hier beobachtete sehr schnelle Reaktion eines Triplett-Diradikals mit Sauerstoff finden sich auch Beispiele in der Literatur. So findet zum Beispiel Scaiano Geschwindigkeitskonstanten von $5\text{-}8 \cdot 10^9$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ für die Reaktion der bei der Photolyse von Phenyl-Alkyl-Ketonen entstehenden Triplett-Diradikale (32) mit Sauerstoff[56]. Wirz bestimmte die Geschwindigkeitskonstante des 1,4-Perinaphthadiyls (33)[57] im Triplett-Zustand mit Sauerstoff zu $1.3 \cdot 10^{10}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.



32

33

Wilson[58] zeigte in einem schönen Experiment, daß die Reaktion des Triplett-Diradikals mit Sauerstoff auch in anderen Systemen sehr schnell gegenüber der Reaktion mit dem Singulett-Diradikal ist. So bildet sich das erwartete Peroxid (36) nur bei sensibilisierter Bestrahlung der Diazaverbindung



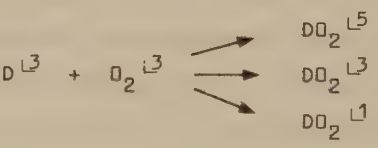
34

35

36

($\underline{\underline{34}}$) unter Sauerstoff, bei der intermediär das Triplett-Diradikal durchlaufen wird.
Allgemein werden in Lösung Geschwindigkeitskonstanten für die Triplett-Diradikal-Sauerstoffreaktion beobachtet, die nur einem Bruchteil des diffusionskontrollierten Grenzwertes entsprechen. Daß diese Reaktionen nicht diffusionskontrolliert ablaufen, wird mit Spin-Statistischen Argumenten erklärt[56,57,59].

Über Abfangreaktionen von Diradikalen in der Gasphase finden sich in der Literatur keine Angaben. Hier ist der Grenzwert für bimolekulare Geschwindigkeitskonstanten durch die Stoßzahl gegeben. Für das Diradikal ($\underline{D}$) und Sauerstoff errechnet sich bei 75°C eine Lennard-Jones-Stoßzahl von $3.5 \cdot 10^{11}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ *). Allerdings führt nur ein Neuntel aller



bimolekularen Stöße zu Singulett-Produkten, während 8 von 9 Wegen zu Triplett- oder Quintett-Peroxiden führen sollten, die energetisch unter den Reaktionsbedingungen nicht erreichbar sind. Die maximale Geschwindigkeitskonstante für die Peroxidbildung beträgt damit : $k_{per}(max) = 1/9 \cdot 3.5 \cdot 10^{11} = 3.9 \cdot 10^{10}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

---

*) Die Berechnung der Stoßzahl erfolgte nach der in Kapitel 4 beschriebenen Methode

Nimmt man an, daß das Diradikal mit Sauerstoff stoßzahlkontrolliert abreagiert, so ist das der A-Faktor der Peroxidbildung (A_{Per}, Gl. 17). Unter Berücksichtigung des Entropieunterschiedes von Singulett- und Triplett-Zustand des Diradikals 15 (R ln 1/3) errechnet sich dann für den A-Faktor der Umlagerungsreaktion 15 → 16 + 17 $A_{Mon} = 2.1 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$.

$$\ln A_{Mon} = \ln 190 - \frac{\Delta S_{13}}{R} + \ln A_{Per} = 5.2 + 1.1 + 24.4 = 30.7$$

Gl. 17

Dieser Wert entspricht den Erwartungen, die man für eine intramolekulare Reaktion dieses Typs stellt und bestätigt, daß die Annahme einer durch die Stoßzahl kontrollierten Reaktion nicht unvernünftig ist, was impliziert, daß die Aktivierungsenergie dieses Prozesses in der Tat sehr klein sein muß.

Einen Hinweis auf die Energiedifferenz von Singulett- ($15^{\llcorner 1}$) und Triplett-Diradikal ($15^{\llcorner 3}$) erhält man durch Vergleich der Abfangreaktion des Sauerstoffs mit der des 1,3-Butadiens. Beim Butadien muß man davon ausgehen, daß im Gegensatz zum Sauerstoff die Adduktbildung mit dem Singulett-Diradikal erfolgt[60]. Dann aber entspricht die Differenz der aus beiden Konkurrenzexperimenten abgeleiteten "Aktivierungsenergien" von 15.5 bzw. 11.5 kcal/mol dem Energieunterschied zwischen den Übergangszuständen der Sauerstoff- bzw. Butadienabfangreaktion ($\Delta\Delta E$, Abb. 23). Macht man wieder die Annahme, daß

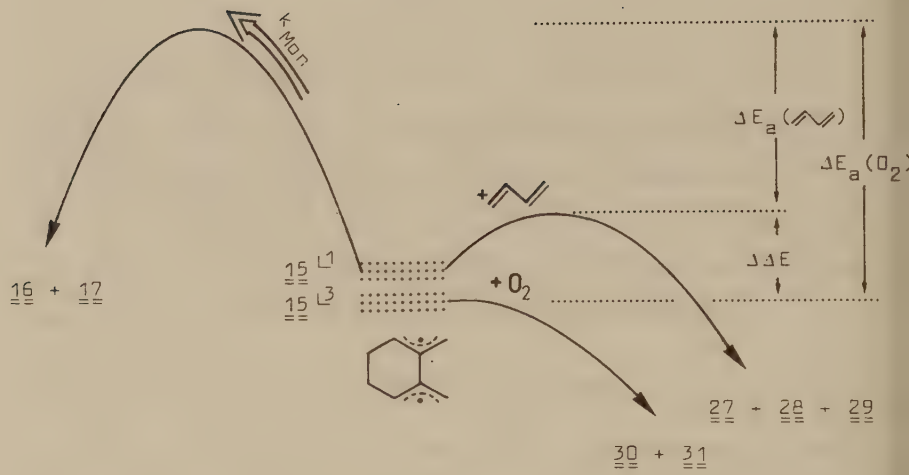


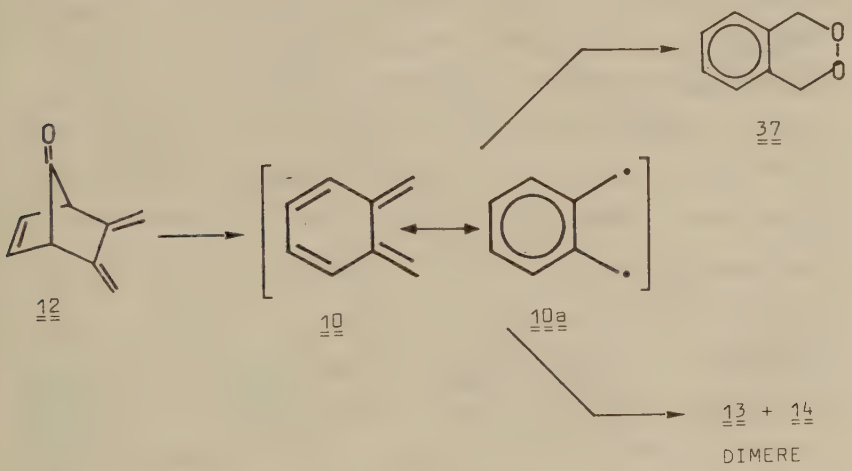
Abb. 23: Übergangszustände der Abfangreaktionen mit Butadien und mit Sauerstoff

die Peroxidbildung eine vernachlässigbar kleine Aktivierungsschwelle hat, dann bleibt für die Summe aus der Aktivierungsenergie der Butadienreaktion und dem Energieunterschied zwischen $\underline{\underline{15}}^{1}$ und $\underline{\underline{15}}^{3}$ ($\Delta\Delta E$) ein Wert von ca. 4 kcal/mol. Das ist der obere Grenzwert für die Energiedifferenz zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand des Diradikals $\underline{\underline{15}}$. Berücksichtigt man, daß die Butadienabfangreaktion noch eine endliche Aktivierungsschwelle besitzen dürfte[61], dann wird deutlich, daß $\underline{\underline{15}}^{1}$ und $\underline{\underline{15}}^{3}$ eine vergleichbare Bildungsenthalpie besitzen müssen.

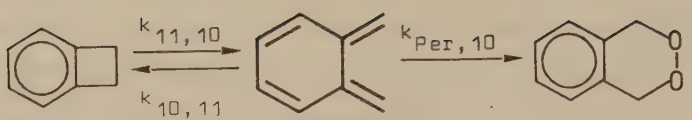
In Übereinstimmung hiermit stehen quantenmechanische Rechnungen, denenzufolge die Energiedifferenz zwischen $\underline{\underline{15}}^{1}$ und $\underline{\underline{15}}^{3}$ zu 3[62] bzw. 0.2[63] kcal/mol angegeben wurde.

3.2.4. Reaktion des o-Chinodimethans mit Sauerstoff

Um die Reaktivität eines Singulett-Diradikals gegen Sauerstoff abzuschätzen, wurde die Geschwindigkeit der Reaktion von Sauerstoff mit o-Chinodimethan (10) untersucht, das, wie die Resonanzstruktur 10a andeutet, einen gewissen Diradikalcharakter besitzen sollte. Bereits Biermann hatte beobachtet[18], daß bei der Thermolyse des bicyclischen Ketons 12 unter Sauerstoff neben den Dimeren 13 und 14 in ca. 50% Ausbeute auch das Peroxid 37 gebildet wird.



Um die konkurrierende Dimerenbildung zu unterdrücken, wurde bei niedrigen Konzentrationen in der Gasphase gearbeitet und als Vorläufer zur Generierung von 10 das Benzocyclobuten (11) gewählt. Durch einen Blindversuch bei 200°C wurde sichergestellt, daß Benzocyclobuten in Abwesenheit eines Abfängers stabil ist, d.h. es tritt bei Anfangskonzentrationen an 11



11 10 37

von ca. $2 \cdot 10^{-6}$ mol/l keine signifikante Dimerisation des intermediär gebildeten o-Chinodimethans auf. Es wurden daraufhin Thermolysen unter Sauerstoff durchgeführt. Bereits Vorversuche zeigten, daß Konzentrationen von ca. $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l Sauerstoff notwendig sind, um o-Chinodimethan mit einer gut meßbaren Geschwindigkeit abfangen zu können. Weil das gebildete Peroxid bei diesen hohen Konzentrationen gegen Sauerstoff nicht stabil ist*), wurde die Abreaktion des Benzocyclobutens gegen Standard verfolgt. Aus dem kinetischen Schema ergibt sich für die Abnahme des Benzocylobutens Gl. 18 (Abl. 2).

$$\frac{d[11]}{dt} = - k_{11,10} \cdot \frac{k_{Per,10} \cdot [O_2]}{k_{10,11} + k_{Per,10} \cdot [O_2]} \cdot 11 \qquad \text{Gl. 18}$$

Da die Messungen unter einem großen Überschuß an Sauerstoff erfolgten, können sie pseudo erster Ordnung ausgewertet werden (Gl. 19).

---

*) Als Produkte der Oxidation des Peroxids wurden Phthalaldehyd und Salicylaldehyd gefunden

$$\frac{d[\underline{\underline{11}}]}{dt} = - k_{Ges} \cdot [\underline{\underline{11}}] \qquad \text{Gl. 19}$$

Aus der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_{Ges} kann durch Umformen $k_{Per,10}$ erhalten werden (Gl. 20).

$$k_{Per,10} = \frac{k_{Ges} \cdot k_{10,11}}{[O_2]_o \cdot (k_{11,10} - k_{Ges})} \qquad \text{Gl. 20}$$

Die Geschwindigkeitskonstanten $k_{10,11}$, $k_{11,10}$ wurden aus den Parametern der Stoßrohrversuche errechnet, wobei ein Enthalpieunterschied von $\underline{\underline{10}}$ und $\underline{\underline{11}}$ von 13.5 kcal/mol bei 200°C zugrundegelegt wurde. Sauerstoff wurde wieder als synthetische Luft eingesetzt, wobei die Konzentrationen wieder aus den Druckmessungen ermittelt wurden.

Auf diese Weise wurden für 6 Temperaturen zwischen 188 und 248°C die in Tab. 8 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Die Auftragung $\ln k_{Per,10}$ gegen 1/T ergibt eine Gerade, aus der die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden kann (Abb. 24).

$$k_{Per,10} = (1.9 \pm 1.2) \cdot 10^7 \exp[-((11.3 \pm 0.6)\text{kcal})/RT] \quad l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

bzw.

$$k_{Per,10} = (1.9 \pm 1.2) \cdot 10^7 \exp[-((47 \pm 3)\text{kJ})/RT] \quad l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

Die Fehlerangaben beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%.

Tab. 8 : Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{Per,10}$

$T/^{o}C$	$k_{Ges} \cdot 10^{5}/s^{-1}$	$[O_2] \cdot 10^{3}$ /mol·l^{-1}	$k_{Per,10}$ /l·mol^{-1}·s^{-1}
188.44	1.257	4.30	88.4
199.45	2.707	4.26	111
212.95	6.519	4.11	154
224.13	12.37	4.03	201
237.36	3.813	0.52	280
237.36	25.00	3.98	273
247.98	43.54	3.88	357

Grundlage: $k_{10,11} = 2.1 \cdot 10^{12} \exp[-(26.9\ kcal)/RT]\ s^{-1}$

$k_{11,10} = 3.4 \cdot 10^{14} \exp[-(40.4\ kcal)/RT]\ s^{-1}$

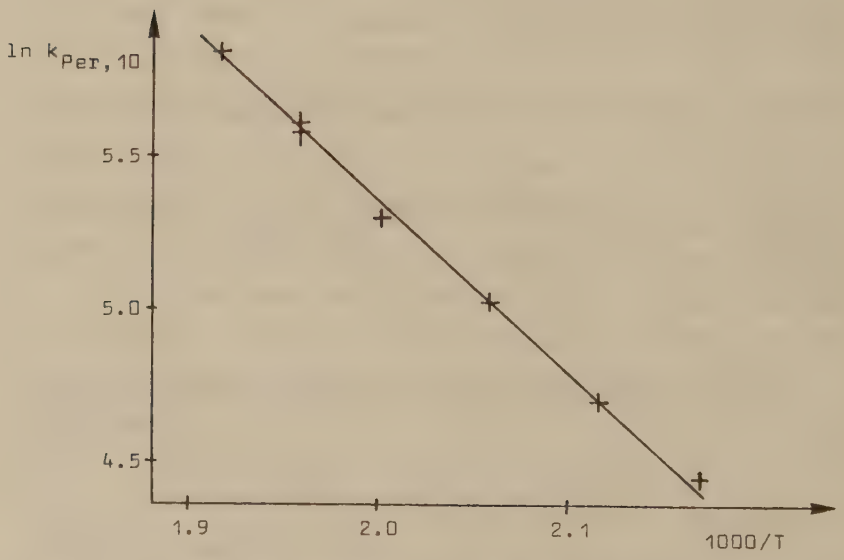


Abb. 24: Arrhenius Diagramm $\underline{\underline{10}} + O_2 \longrightarrow \underline{\underline{37}}$

Daraus folgt für die Eyring Parameter:

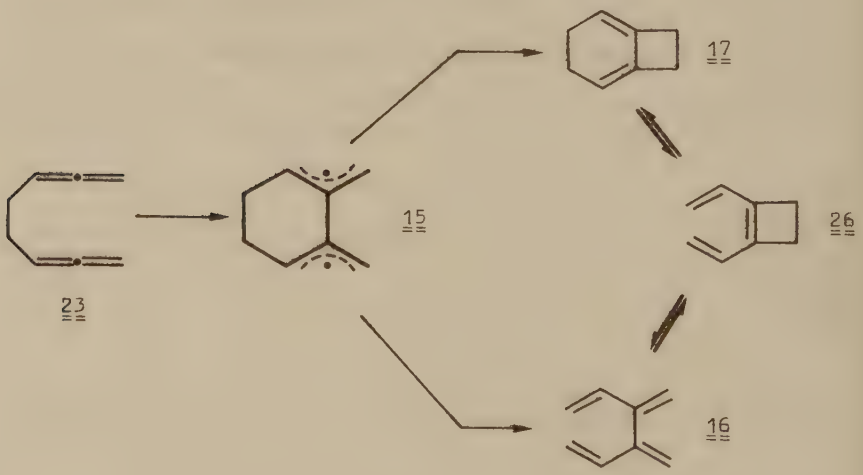
$$\Delta H^{\neq}_{Per,10}\ (220^{\circ}C) = 12.7\ \text{kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\neq}_{Per,10}\ (220^{\circ}C) = -30.2\ \text{cal/K mol}$$

Schon der qualitative Vergleich dieser Ergebnisse mit den Abfangversuchen am 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl zeigt, daß anscheinend Triplett-Diradikale um Größenordnungen schneller mit Sauerstoff reagieren als o-Chinodimethan, dem ein Singulett-Diradikalcharakter zugesprochen werden muß. So findet man bei 70°C für die Reaktion von $\underline{\underline{10}}$ mit Sauerstoff eine bimolekulare Geschwindigkeitskonstante von ~1.5 $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, während bei der selben Temperatur das Triplett-Diradikal schon stoßzahlkontrolliert ($k \cong 3.5 \cdot 10^{11}\ l \cdot mol^{-1} s^{-1}$) abreagiert.

4. Die C_8H_{10} - Hyperfläche

Von den zur Generierung des Diradikals zur Verfügung stehenden Vorläufern bilden drei (20, 21, 22, Schema 3) die beiden Monomeren 16 und 17 in einem Verhältnis von ca. 29 : 71. Die entsprechende Thermolyse des 1,2,6,7-Octatetraens dagegen führt zu einem deutlich höheren Anteil an Divinylbutadien (16). Heiber[66] konnte zeigen, daß das Verhältnis der Produkte ausgehend vom Diallen in der Gasphase druckabhängig ist. Dieser Befund war als Folge einer sekundären wechselseitigen Umlagerung von 16 und 17 interpretiert worden, hervorgerufen durch die Überschußenergie mit der die Produkte



gebildet werden, die dann bei niedrigem Druck nicht hinreichend schnell durch Stöße abgeführt werden kann.

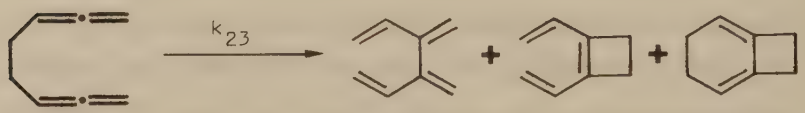
Das in Lösung (≙ sehr hohem Druck) gefundene Verhältnis von $\underline{\underline{16}}$ und $\underline{\underline{17}}$ (45 : 55) und die parallel dazu gehende Beobachtung eines deutlich verminderten Dimerenanteils im Vergleich zu den anderen Vorläufern, war von Erker[67] als Ausdruck eines auch in Lösung nicht vollständig desaktivierten Diradikals gewertet worden. Jelich[48] versuchte daraufhin die "Überschußtemperatur" des Diradikals in Lösung durch den Vergleich des Verhältnisses von Monomeren ($\underline{\underline{16}}$ + $\underline{\underline{17}}$) zu Dimeren ($\underline{\underline{18}}$ + $\underline{\underline{19}}$) ausgehend vom Allen ($\underline{\underline{23}}$) mit dem entsprechenden Verhältnis von anderen Vorläufern zu bestimmen.

Diese Befunde gaben den Anlaß dazu, die Hyperfläche dieser C_8H_{10}-Isomeren genauer zu durchleuchten und somit nach quantitativen Erklärungen der beobachteten Ergebnisse zu suchen.

Um den Übergangszustand des Zerfalls des 1,2,5,6-Octatetraens auf der Hyperfläche genau fixieren zu können, wurde die von Heiber [66] durchgeführte Thermolyse von $\underline{\underline{23}}$ mit den heute verbesserten physikoorganischen Methoden wiederholt.

4.1. Thermolyse des 1,2,6,7-Octatetraens

Die Kinetik der Umlagerung von 23 wurde in der Gasphase zwischen 97 und 182°C bei einem Gesamtdruck von 7 Torr (Methylbutan) verfolgt.



23 16 26 17

Die Reaktion folgt hier streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die in der Tab. 9 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die gut durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden kann,

$$k_{23} = (6.10 \pm 0.78) \cdot 10^{9} \exp[-((24.55 \pm 0.09)\text{kcal})/RT]\ s^{-1}$$

bzw.

$$k_{23} = (6.10 \pm 0.78) \cdot 10^{9} \exp[-((102.7 \pm 0.4)\text{kJ})/RT]\ s^{-1}$$

wobei sich die Fehlerangaben auf die in dieser Arbeit übliche Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Damit ergeben sich die Eyring-Parameter zu:

$$\Delta H^{\ddagger}_{23}\ (140^{\circ}C) = 23.73\ \text{kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger}_{23}\ (140^{\circ}C) = -16.40\ \text{cal/K·mol}$$

Tab. 9: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion

$\underline{\underline{23}} \longrightarrow \underline{\underline{16}} + \underline{\underline{26}} + \underline{\underline{17}}$

T/°C	$k_{23} \cdot 10^5/s^{-1}$
96.39	1.831
108.61	5.335
117.29	11.06
126.96	23.83
139.37	61.13
150.05	128.7
160.65	262.7
171.07	507.6
181.78	962.9

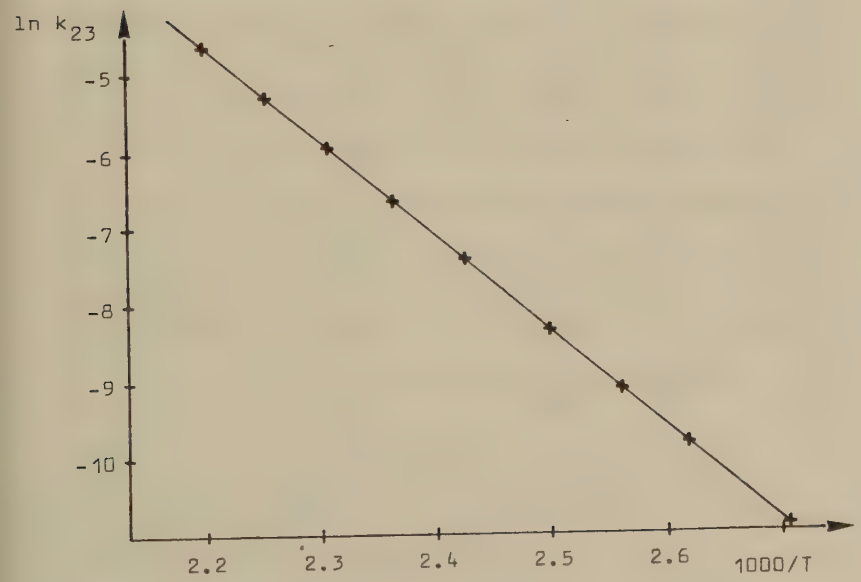


Abb. 25: Arrhenius-Diagramm $\underline{\underline{23}} \longrightarrow \underline{\underline{16}} + \underline{\underline{26}} + \underline{\underline{17}}$

Die so erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der Messung recht gut mit den von Heiber ermittelten Parametern von $A = 9 \cdot 10^9\ s^{-1}$ und $E_a = (24.8 \pm 0.2)$ kcal/mol (Standardabweichung) überein.

Die bei der Umlagerung von 23 gebildeten Produkte 16, 17 und 26 entstehen, wie bereits Heiber[66] qualitativ zeigen konnte, in einem vom Druck abhängigen Verhältnis. Um zu quantitativen Aussagen zu gelangen, wurde die Thermolyse bei 127°C mit der in Abschnitt 3 beschriebenen Technik mit SF_6 als Stoßpartner genauer untersucht. In Tab. 10 ist die so erhaltene Produktverteilung wiedergegeben.
Die Produktverteilung strebt mit steigendem Druck einem Grenzwert zu, der mit dem in Lösung gefundenen Verhältnis von ca. 45 : 55 für 16 : 17 identisch ist. Mit fallendem Druck wird mehr Divinylbutadien (16) gebildet und gleichzeitig als weiteres Produkt in steigendem Anteil das Divinylcyclobuten (26) beobachtet.
Die Geschwindigkeitskonstante k_{23} des Allenzerfalls ändert sich bei der Druckvariation nicht. Die erhaltenen Produktverhältnisse sind außerdem keine Funktion der Reaktionszeit, 16, 17, 26 sind also bei 127°C stabil.

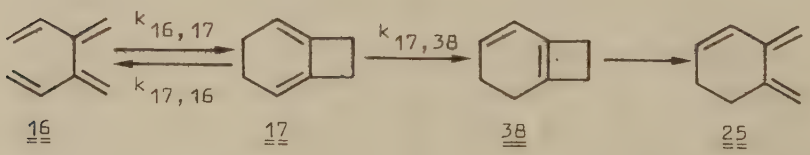
Eine Interpretation der erhaltenen Produktverteilung ist nur bei Kenntnis der Hyperfläche der Monomerenumlagerung (16 ⇌ 17) möglich, für die Hilterhaus[70] wahrscheinlich machen konnte, daß sie über das Divinylcyclobuten (26) erfolgt.

Tab. 10: Druckabhängigkeit des Produktverhältnisses der Thermolyse von 23

SF_6 p/Torr	17	26	16
584.9	54.93	-	45.07
466.0	54.79	-	45.21
321.3	54.50	-	45.50
154.4	53.71	~0.10	46.19
148.8	53.67	~0.11	46.22
56.4	52.29	0.42	47.29
36.4	51.80	0.66	47.54
27.3	51.06	0.86	48.08
22.1	50.73	1.07	48.20
22.0	50.61	1.13	48.26
17.9	50.21	1.34	48.45
14.85	49.80	1.57	48.63
10.90	48.75	2.18	49.07
5.35	45.54	4.04	50.42

4.2. Die Monomerenhyperfläche (17 ⇌ 26 ⇌ 16)

Bei Temperaturen $\geq 200^{\circ}C$ lagern sich 16 und 17 wechselseitig ineinander um, daneben erfolgt die irreversible Bildung der Verbindung 25, die aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften als 3,4-Dimethylen-cyclohexen identifiziert wurde. Es ist naheliegend, die Entstehung dieses Produktes über eine schnelle elektrocyclische Ringöffnung des nicht beobachteten Intermediärproduktes 38 zu formulieren, das seinerseits durch eine 1,5-Wasserstoffverschiebung aus 17 entstehen könnte.



16 17 38 25

Die Kinetik und Thermodynamik dieser Umlagerung ist von Lennartz[49] untersucht worden. Als Ergebnis dieser Analyse wurde die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erhalten zu:

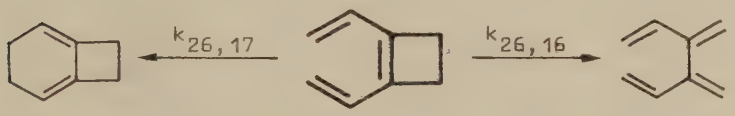
$$k_{16,17} = 2.44 \cdot 10^{10} \exp[-(33.7\ \text{kcal})/RT] \quad s^{-1}$$

$$k_{17,16} = 2.50 \cdot 10^{14} \exp[-(41.9\ \text{kcal})/RT] \quad s^{-1}$$

$$k_{17,38} = 1.40 \cdot 10^{12} \exp[-(39.2\ \text{kcal})/RT] \quad s^{-1} \ .$$

Die Thermodynamik der Monomerenhyperfläche kann aber nur

dann ermittelt werden, wenn auch die Zerfallsparameter des Divinylcyclobutens (26) bekannt sind. Der thermische Zerfall von 26 wurde deshalb in der Gasphase genauer untersucht. Divinylcyclobuten wurde dabei durch Thermolyse des Allens 23 bei niedrigem Druck in der Gasphase synthetisiert.



17 26 16

Bei Temperaturen $\geq 150^{\circ}C$ lagert sich 26 quantitativ in ein Gemisch aus 16 und 17 um. Die Reaktion folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und läßt sich aufgrund des vom Umsatz unabhängigen Produktverhältnisses als ein System konkurrierender Prozesse behandeln. Bei 6 Temperaturen zwischen 150 und $200^{\circ}C$ wurde bei jedem Lauf zum einen die Gesamtgeschwindigkeitskonstante des Zerfalls von 26 (k_{26}) und zum anderen aus dem Verhältnis von 16 und 17 die Geschwindigkeitskonstanten $k_{26,17}$ und $k_{26,16}$ ermittelt. Die so erhaltenen Daten sind in Tab. 11 zusammengefaßt. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird gut durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben, wobei sich die Fehlerangaben wieder auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

$$k_{26,17} = (3.03 \pm 0.78) \cdot 10^{11} \exp[-((29.7 \pm 0.2)\text{kcal})/RT] \quad s^{-1}$$

$$k_{26,16} = (4.79 \pm 0.74) \cdot 10^{13} \exp[-((35.7 \pm 0.1)\text{kcal})/RT] \quad s^{-1}$$

Tab. 11: Geschwindigkeitskonstanten $\underline{\underline{17}} \leftarrow \underline{\underline{26}} \rightarrow \underline{\underline{16}}$

$T/^{o}C$	$k_{26,17} \cdot 10^5/s^{-1}$	$k_{26,16} \cdot 10^5/s^{-1}$
150.54	14.4	1.93
163.62	41.8	6.83
175.81	105	20.7
182.97	174	38.8
195.48	423	112
205.91	856	257

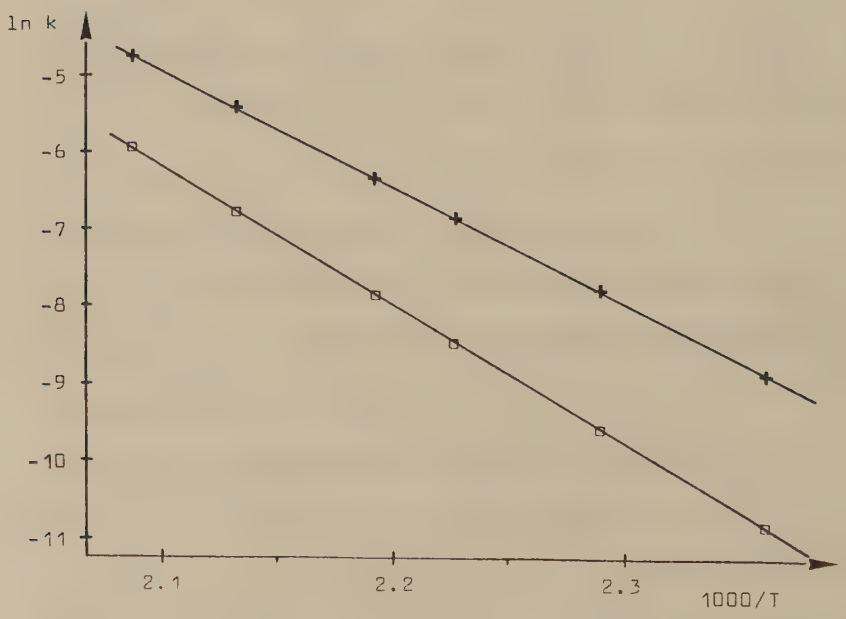


Abb. 26: Arrhenius-Diagramm $\underline{\underline{17}} \leftarrow \underline{\underline{26}} \rightarrow \underline{\underline{16}}$
mit (+) = ln $k_{26,17}$ und (□) = ln $k_{26,16}$

bzw.

$$k_{26,17} = (3.03 \pm 0.78)\cdot 10^{11} \exp[-((124.9 \pm 0.9)kJ)/RT] \quad s^{-1}$$

$$k_{26,16} = (4.79 \pm 0.74)\cdot 10^{13} \exp[-((149.4 \pm 0.5)kJ)/RT] \quad s^{-1}$$

Daraus folgt für die Eyring Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger}_{26,17}\ (180^{\circ}C) = 28.8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger}_{26,17}\ (180^{\circ}C) = -8.82 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$$

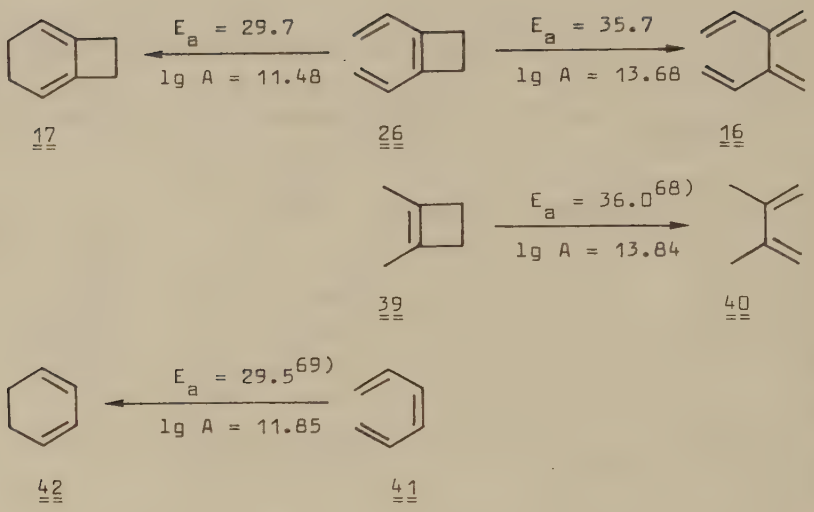
$$\Delta H^{\ddagger}_{26,16}\ (180^{\circ}C) = 34.8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger}_{26,16}\ (180^{\circ}C) = 1.23 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$$

Wie das Schema 6 zeigt, stimmen die hier für den Zerfall des Divinylcyclobutens zum Bicyclus 17 bzw. zum Tetraen 16 ermittelten kinetischen Parameter gut mit denen der entsprechenden Grundkörper 39 und 41 überein.

Anscheinend haben die beiden Vinylgruppen in 26 keinen Einfluß auf die Ringöffnung des Vierrings, während auf der anderen Seite auch der anellierte Vierring keinen Einfluß auf den Ringschluß des Trien-Systems hat.

Durch die Analyse der Zerfallskinetik des Divinylcyclobutens (26) kann direkt auf die energetische Lage der Aktivierungsschwellen der Umlagerung 26 ⟶ 16 + 17 geschlossen werden. Aus den von Lennartz ermittelten Aktivierungs-



17 26 16

39 40

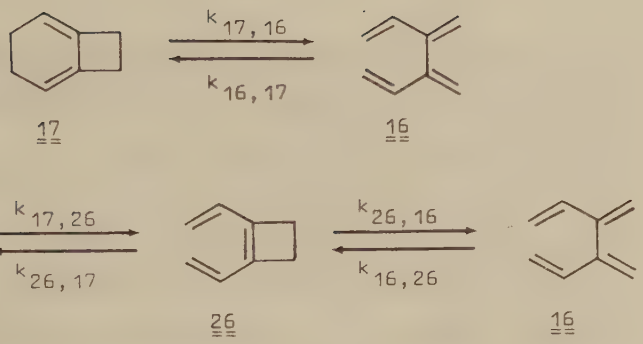
42 41

Schema 6: Vergleichsreaktionen zur Thermolyse des Divinylcyclobutens (26)

parametern läßt sich dagegen die Höhe der Übergangszustände 16 → 26 bzw. 17 → 26 nicht direkt ermitteln.

Nimmt man an, daß die Monomerenumlagerung ausschließlich über das Divinylcyclobuten erfolgt, so sind die von Lennartz ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_{17,16}$ und $k_{16,17}$ als Gesamtgeschwindigkeitskonstanten zu betrachten, die durch die Überlagerung von $k_{16,26}$, $k_{26,16}$, $k_{26,17}$ und $k_{17,26}$ entstehen (Schema 7).

Weil nun das Tal, in dem sich 26 auf der Hyperfläche befindet, sowohl energie- als auch entropiemäßig sehr unsymmetrisch ist, müssen die Zerfallsparameter von 26 bei der Auswertung der Umlagerung 16 ⇌ 17 berücksichtigt werden, obwohl



Schema 7: Das Monomerengleichgewicht

26 bei dieser Umlagerung nur in "Steady-State-Konzentrationen" vorliegt und experimentell nicht nachgewiesen werden kann.

Aus Schema 7 folgt durch einen "Steady-State" Ansatz mit anschließendem Koeffizientenvergleich (s. Abl. 3) für $k_{16,17}$ und $k_{17,16}$:

$$k_{17,16} = \frac{k_{17,26} \cdot k_{26,16}}{k_{26,16} + k_{26,17}} \qquad k_{16,17} = \frac{k_{16,26} \cdot k_{26,17}}{k_{26,16} + k_{26,17}} \quad \text{Gl. 21,22}$$

Aus diesen Beziehungen lassen sich die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten $k_{17,26}$ und $k_{16,26}$ ermitteln (Gl. 23,24).

$$k_{17,26} = k_{17,16} \cdot \left(\frac{k_{26,16} + k_{26,17}}{k_{26,16}} \right) \qquad \text{Gl. 23}$$

$$k_{16,26} = k_{16,17} \cdot \left(\frac{k_{26,16} + k_{26,17}}{k_{26,17}} \right) \qquad \text{Gl. 24}$$

Legt man die von Lennartz ermittelten Gesamtgeschwindigkeitskonstanten $k_{16,17}$ und $k_{17,16}$ sowie die hier erhaltenen Zerfallsparameter des Divinylcyclobutens (26) zugrunde, so erhält man die in Tab. 12 aufgelisteten Werte für $k_{17,26}$ und $k_{16,26}$. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten läßt sich durch die Arrheniusgleichung beschreiben, wobei sich die Fehlerangaben wieder auf das 95%-Konfidenzintervall beziehen.

$$k_{17,26} = (1.62 \pm 0.25)\cdot 10^{13} \exp[-((38.0 \pm 0.1)\text{kcal})/RT]\ s^{-1}$$

$$k_{16,26} = (2.5 \pm 1.3)\cdot 10^{11} \exp[-((35.7 \pm 0.5)\text{kcal})/RT]\ s^{-1}$$

bzw.

$$k_{17,26} = (1.62 \pm 0.25)\cdot 10^{13} \exp[-((159.0 \pm 0.4)\text{kJ})/RT]\ s^{-1}$$

$$k_{16,26} = (2.5 \pm 1.3)\cdot 10^{11} \exp[-((149 \pm 2)\text{kJ})/RT]\ s^{-1}$$

Damit ergeben sich die Eyring Parameter zu:

$$\Delta H^{\ddagger}_{17,26}\ (200^{\circ}C) = 37.1\ \text{kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger}_{17,26}\ (200^{\circ}C) = -1.0\ \text{cal/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta H^{\ddagger}_{16,26}\ (200^{\circ}C) = 34.8\ \text{kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger}_{16,26}\ (200^{\circ}C) = -9.7\ \text{cal/K}\cdot\text{mol}$$

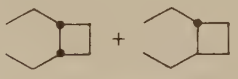
Tab. 13: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen $\underline{\underline{17}} \rightarrow \underline{\underline{26}}$ und $\underline{\underline{16}} \rightarrow \underline{\underline{26}}$

T/°C	$k_{17,26} \cdot 10^4/s^{-1}$	$k_{16,26} \cdot 10^5/s^{-1}$
221.76	2.85	4.40
231.20	5.82	8.48
240.25	11.3	15.6
248.18	19.9	27.5
257.32	37.5	49.5
276.40	132	160

Die Hyperfläche der Monomerenumlagerung $\underline{\underline{17}} \rightleftharpoons \underline{\underline{26}} \rightleftharpoons \underline{\underline{16}}$ ist somit durch die Aktivierungsparameter festgelegt. Zur Absicherung dieser Werte und zur Kalibrierung der sich ergebenden Potentialfläche hat Lennartz[34] die Hydrierwärmen von $\underline{\underline{17}}$, $\underline{\underline{26}}$ und $\underline{\underline{16}}$ bestimmt. Die ermittelten Werte und die daraus resultierenden Bildungsenergien sind in der Tab. 14 zusammengestellt.

Einen kritischen Test der kinetischen Daten stellt die Bildungsenthalpie des Intermediärproduktes $\underline{\underline{26}}$ dar, das über seine Hydrierwärme mit der Bildungsenthalpie des cis- bzw. trans-1,2-Diethylcyclobutans verbunden ist. Wenngleich experimentelle Werte für die Bildungsenthalpien der Diethylcyclobutane nicht bekannt sind, lassen

Tab. 14: Hydrierwärmen und Bildungsenthalpien von 16, 17 und 26 (in kcal/mol)

16	17	26
$-\Delta H_H$ = 112.7	$-\Delta H_H$ = 59.5	$-\Delta H_H$ = 81.4
		
$\Delta H_f^{o,g}$ = -50.87[a]	$\Delta H_f^{o,g}$ = -6.39[a]	$\Delta H_f^{o,g}$ = -19.9, -17.8[b]
		46.8 : 53.2
$\frown\Delta H_f^{o,g}$(16) = 61.8	$\Delta H_f^{o,g}$(17) = 53.1	$\frown\Delta H_f^{o,g}$(26) = 62.4

a) Lit.[71] b) Lit.[72]

lassen sich diese durch Kraftfeldrechnungen [72] zuverlässig abschätzen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Hydrierung von 26 ein 46.8 : 53.2-Gemisch aus cis- und trans-Diethylcyclobutan liefert, ergibt sich für das Divinylcyclobuten (26) eine Bildungsenthalpie von 62.4 kcal/mol. Aus den kinetischen Daten erhält man, ausgehend vom bicyclischen Monomeren 16, einen Wert von 53.1 + 37.1 - 28.8 = 61.4 kcal/mol, während sich, ausgehend vom Tetraen 16, die Bildungsenthalpie zu 61.8 + 34.8 -34.8 = 61.8 kcal/mol errechnet. Der Unterschied beider Bestimmungsmethoden dürfte innerhalb der Fehlergrenzen der Einzelmessungen liegen.

Die so resultierende Monomerenhyperfläche 17 ⇌ 26 ⇌ 16

ist in Abb. 27 wiedergegeben.

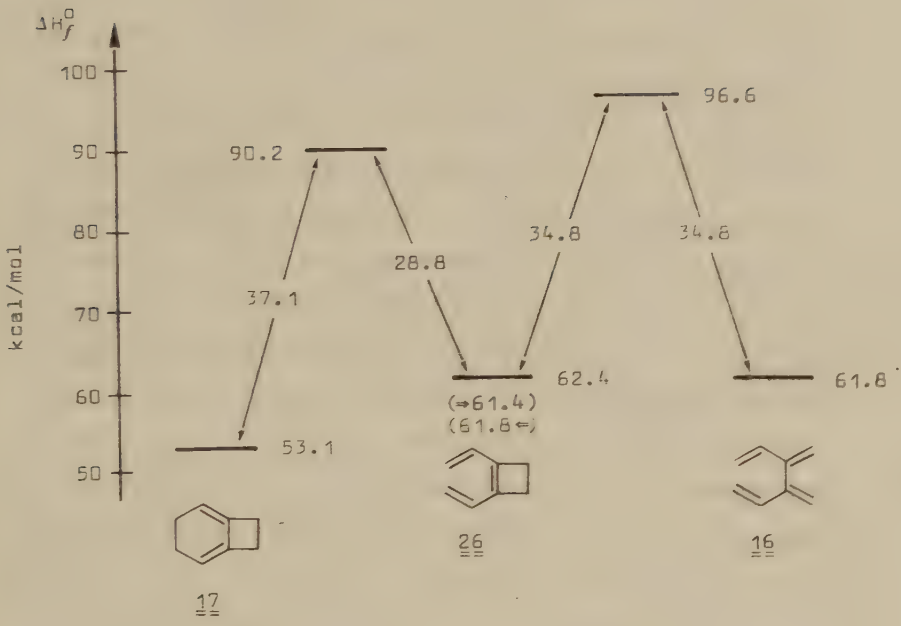
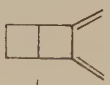
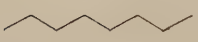
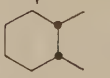


Abb. 27: Die Monomerenhyperfläche 17 ⇌ 26 ⇌ 16

4.3. Übergangszustände des Zerfalls des 1,2,6,7-Octatetraens und des 2,3-Dimethylen-bicylo[2.2.0]hexans

Eine Erklärung für das bei niedrigem Druck auftretende Divinylcyclobuten (26) sowie die parallel damit auftretende Verschiebung des Verhältnisses 16 : 17 ergibt sich unmittelbar aus der Bildungsenthalpie des Allens 23. Aus der Hydrierwärmebestimmung (Tab. 15) folgt für 23 eine Bildungsenthalpie von 88.2 kcal/mol, die gut mit dem aus Inkrementen[73] ermittelten Wert von 88.6 kcal/mol übereinstimmt. Wie die Abb. 28 zeigt, werden bei der Thermolyse von 23 die Umlagerungsprodukte 16 und 17 mit einer Überschußenergie von 58.1 bzw. 66.8 kcal/mol gebildet, das sind 15.8 bzw. 22 kcal/mol mehr, als zur Bildung des Divinylcyclobutens ausgehend von 16 und 17 benötigt werden. Wird das Diradikal 15

Tab. 15: Hydrierwärmen und Bildungsenthalpien von 22 und 23 (in kcal/mol)

23	 22
$-\Delta H_H$ = 138.0	$-\Delta H_H$ = 116.5
	
$\Delta H_f^{0,g}$ = -49.8[71]	$\Delta H_f^{0,g}$ = -41.1[71]
$\frown\Delta H_f^{0,g}$(23) = 88.2	$\frown\Delta H_f^{0,g}$(22) = 75.4

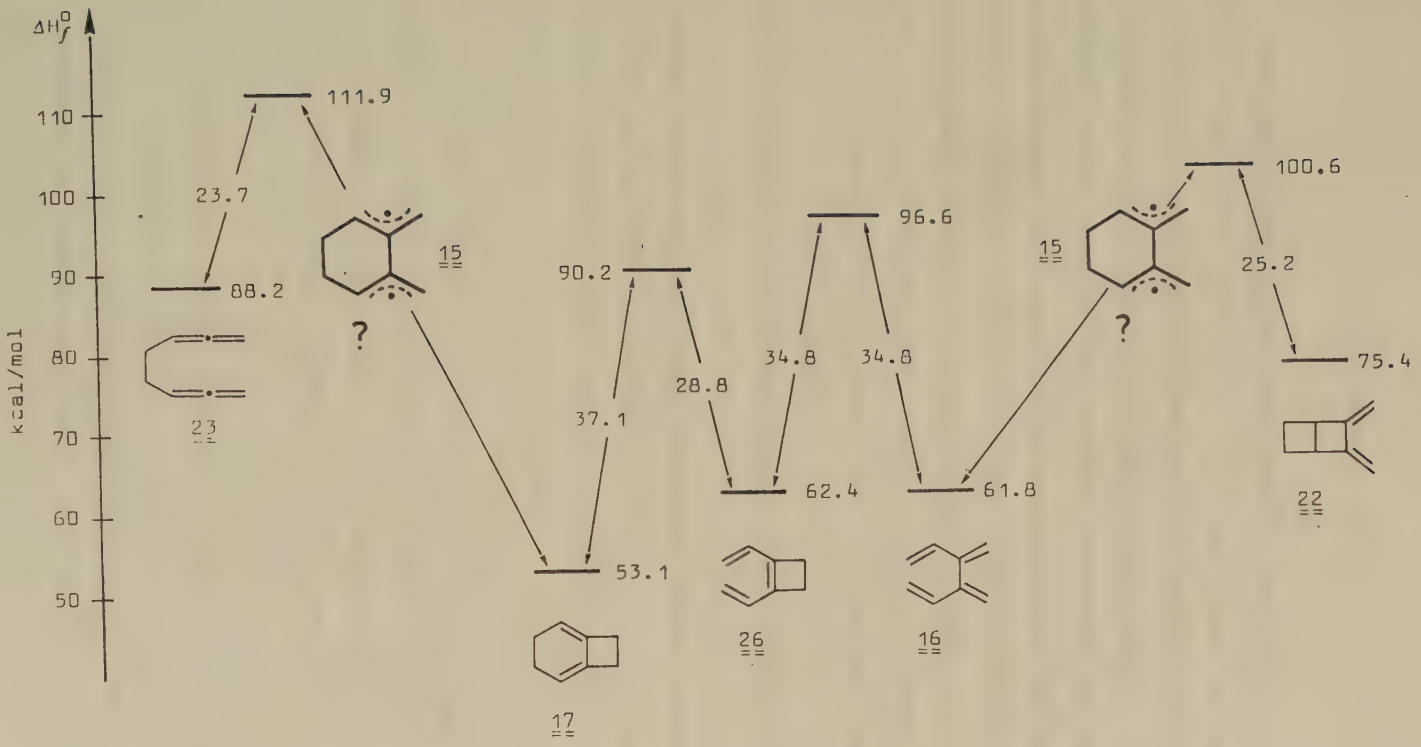


Abb. 28: Übergangszustände der Thermolyse von 23 und 22

durch die Thermolyse des Bicyclus 22 gewonnen, dann wurde eine wechselseitige Umlagerung 16 ⇌ 17 nur bei sehr kleinem Druck beobachtet. Dieser Befund findet jetzt in der deutlich kleineren Bildungsenthalpie von 22 eine einfache Erklärung. Die Bildungsenthalpie von 22 ist über die Hydrierwärme mit der des cis-Dimethyl-cyclohexans als dem alleinigen Reaktionsprodukt verbunden. Bei der Thermolyse von 22 liegt die Überschußenergie der Umlagerungsprodukte 16 und 17 jetzt nur um 4.0 kcal/mol über der Energieschwelle, die die Isomeren trennt.

Wenngleich die Abb. 28 verständlich macht, daß bei niedrigen Drücken die Thermolyseprodukte von 23 in einem druckabhängigem Verhätnis gebildet werden, so bleibt doch unklar, warum das Verhältnis bei hohem Druck nicht den gleichen Grenzwert anstrebt, der ausgehend vom Bicyclus 22 erhalten wird.

Um nach einer Erklärung für diese Beobachtung zu suchen, wurde die Thermolyse des Allens 23 in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt, von dem bereits gezeigt werden konnte, daß er ein sehr reaktiver Abfänger des Diradikals 15 ist.

4.4. Abfangversuche mit Sauerstoff

Bereits bei der Untersuchung des druckabhängigen Produktverhältnisses der Thermolyse des Allens 23 war beobachtet worden, daß ein reproduzierbares Monomerenverhältnis nur erhalten werden konnte, wenn unter strengstem Sauerstoffausschluß gearbeitet wurde. Als erstes wurde daraufhin sichergestellt, daß sich die Zerfallsgeschwindigkeit des Allens durch eine Zumischung von Sauerstoff nicht ändert. Durch Blindversuche konnte auch gezeigt werden, daß die monomeren Umlagerungsprodukte auch gegenüber einem 25-fachen Sauerstoffüberschuß stabil sind. Daraufhin wurden Thermolysen unter Sauerstoff durchgeführt. Die Tab. 16 zeigt die Ergebnisse der Thermolyse von 23 unter 150 Torr SF_6 und verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen.

Tab. 16: Thermolyse von 23 unter Sauerstoff bei 127°C

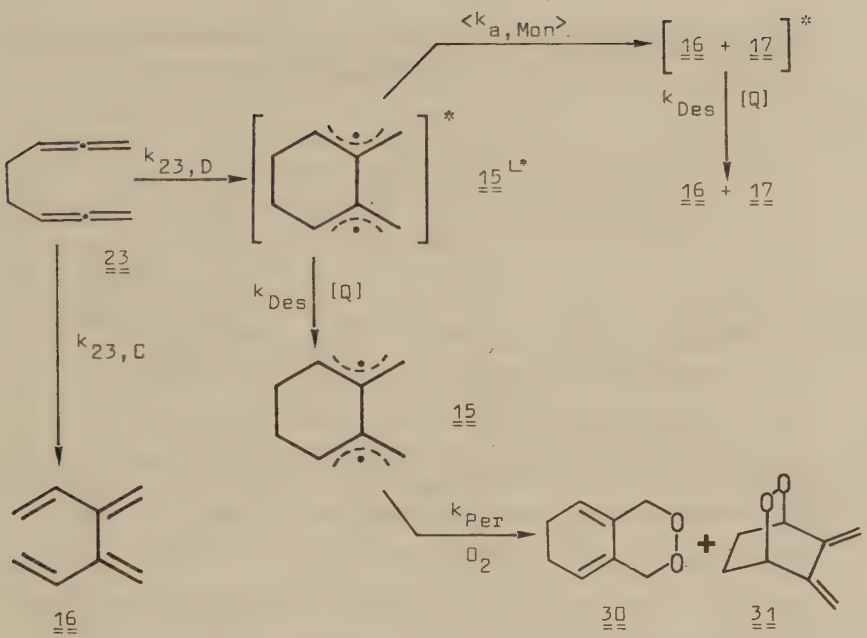
23 : O_2	% 17	% 16
1 : 0	53.7	46.3
1 : 1	50.5	49.5
1 : 2	49.5	50.5
1 : 25	48.8	51.2

Mit steigender Sauerstoffkonzentration strebt das Verhältnis der Umlagerungsprodukte einem Grenzwert zu, gleichzeitig werden auch wieder die Peroxide 30 und 31 beobachtet. Mit steigendem Gesamtdruck wird der Einfluß des Sauerstoffs

auf das Monomerenverhältnis noch deutlicher. So erhält man bei 580 Torr ohne Sauerstoff die beiden Umlagerungsprodukte 17 und 16 in einem Verhältnis von 54.9 : 45.1, während unter einem 25-fachen Sauerstoffüberschuß 17 und 16 in einem Verhältnis von 39.9 : 60.1 beobachtet werden. Gleichzeitig wird im Vergleich zu dem Versuch bei 150 Torr eine deutliche größere Menge der Peroxide 30 und 31 erhalten.

Eine naheliegende Erklärung dieser Ergebnisse ist die Annahme, daß bei Thermolyse von 23 nicht alle Produkte über das intermediäre Diradikal 15 gebildet werden, daß vielmehr mit der zweistufigen Reaktion eine synchrone zum Divinylbutadien 16 führende Cope-Umlagerung konkurriert. Der synchrone Reaktionskanal zum Cope-Produkt wird durch den Sauerstoff nicht beeinflußt, während mit steigender Abfängerkonzentration immer größere Mengen des Diradikals abgefangen werden. Daraus resultiert ein Monomerenverhältnis, das eine Funktion der Abfängerkonzentration ist.

Aus der Hyperfläche (Abb. 28) ist weiterhin ersichtlich, daß das bei der Thermolyse von 23 gebildete Diradikal eine erhebliche Überschußenergie besitzen muß, weil der Übergangszustand der Thermolyse des Allens 23 ($T_{23\longrightarrow 15}$) deutlich über dem entsprechenden Übergangszustand des Bicyclus 22 ($T_{22\longrightarrow 15}$) liegt. Es wird aber nur dann zu einer Abfangreaktion mit dem Sauerstoff kommen, wenn das Diradikal zuvor seine



Schema 8: Thermolyse des Allens $\underline{23}$ unter Sauerstoff

Überschußenergie an einen Stoßpartner (Q) abgegeben hat, denn nur dann wird seine Lebensdauer hinreichend lang sein, um eine bimoleklare Reaktion einzugehen. Als Folge davon sollte das Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukten $([\underline{16}] + [\underline{17}])/([\underline{30}] + [\underline{31}])$ nicht nur von der Sauerstoffkonzentration sondern auch vom Gesamtdruck abhängen. Diese Druckabhängigkeit wurde bei einem 25-fachen Sauerstoffüberschuß quantitativ untersucht. Bei diesen Abfängerkonzentrationen ist sichergestellt, daß alle desaktivierten Diradikale abgefangen werden können. Die Peroxidbildung folgt unter diesen Bedingungen einem Zeitgesetz pseudo erster Ordnung,

und das Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukten wird durch Gl. 25 beschrieben (Schema 7).

$$\frac{U}{A} = \frac{[\underline{\underline{16}}] + [\underline{\underline{17}}]}{[\underline{\underline{30}}] + [\underline{\underline{31}}]} = \frac{\langle k_{a,Mon} \rangle}{k_{Des} \cdot [Q]} = \frac{\langle k_{a,Mon} \rangle}{k_S} \cdot \frac{1}{p} \qquad \text{Gl. 25}^{*)**}$$

In der Tab. 17 sind die bei 127°C ermittelten Werte für den Quotienten U/A angegeben, deren Auftragung gegen 1/p bis zu einem Druck von ca. 200 Torr[***)] die in Gl. 25 geforderte lineare Beziehung erkennen läßt (Abb. 29). Hierbei ist bemerkenswert, daß die Gerade nicht durch den Koordinatenursprung geht, sondern daß auch bei unendlich hohem Druck noch ein Anteil von ca. 25% an Umlagerungsprodukten gebildet wird. Das steht im Einklang mit der Hypothese einer mit $k_{23,D}$ konkurrierenden synchronen Reaktion $k_{23,C}$. Eine weitere Stütze dieser Interpretation ergibt sich aus dem beobachteten Monomerenverhältnis.

---

*) Das Verhältnis von Produkten aus dem aktivierten und dem desaktivierten Molekül wird in der Literatur[z.B.74)] häufig als "D/S"-Verhältnis ("Decomposition/Stabilisation") bezeichnet.

**) Ohne Berücksichtigung einer konkurrierenden Cope-Reaktion

***) Die bei kleineren Drücken beobachtete Abweichung von der Geradengleichung ist nicht überraschend und wird auch von der RRKM-Theorie [75)] gefordert (s. Abschnitt 4.5)

Tab. 17: Druckabhängigkeit von U/A und 16/17 bei der Thermolyse von 23 in Gegenwart von Sauerstoff bei 127°C

p/Torr	U/A	[16]/[17]	[16]/[17] a)
581.1	1.06	1.50	0.46
465.7	1.25	1.36	0.44
355.5	1.51	1.23	0.43
291.1	1.77	1.19	0.45
234.1	2.07	1.12	0.44
198.9	2.32	1.09	0.45
149.1	2.88	1.04	0.45

a) nach Korrektur um 21.5% Cope-Anteil

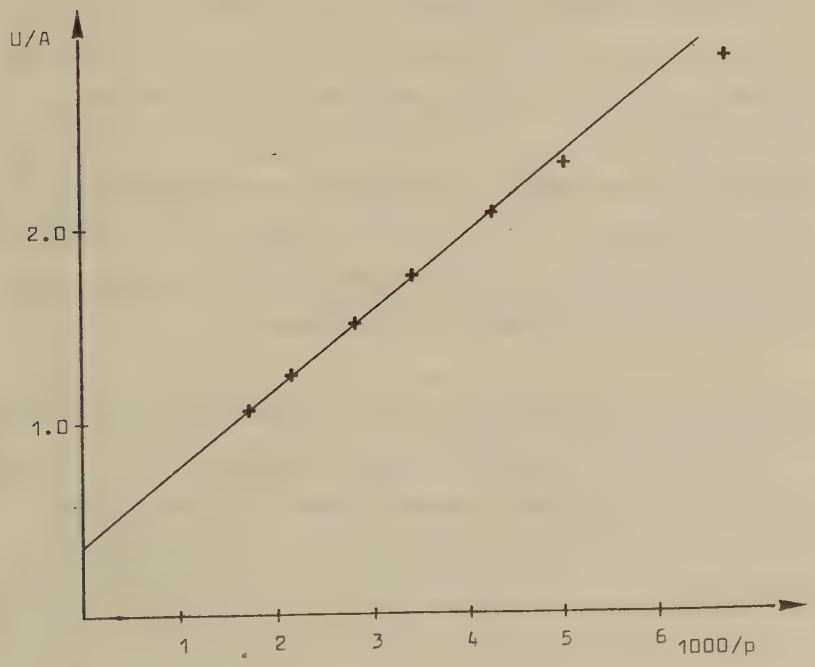


Abb. 29: Druckabhängigkeit von U/A bei der Thermolyse von 23 unter Sauerstoff bei 127°C

Wie bereits erwähnt,ist das Monomerenverhältnis bei konstantem Druck eine Funktion der Sauerstoffkonzentration. In ähnlicher Weise wird unter den Bedingungen dieser Versuche (25-facher Sauerstoffüberschuß, alle desaktivierten Diradikale werden abgefangen) das Monomerenverhältnis eine Funktion des Gesamtdrucks, weil mit steigendem Druck eine zunehmende Anzahl von Diradikalen desaktiviert und damit einer Abfangreaktion zugänglich wird. Wie die Tab. 17 zeigt, nimmt mit größer werdendem Anteil an Abfangprodukten die relative Konzentration 16 gegenüber 17 zu. Diese Beobachtung, daß die Entstehung von 16 und 17 durch Sauerstoff in unterschiedlicher Weise zurückgedrängt wird, steht im Einklang mit der Annahme, daß konkurrierend zur Bildung des Diradikals 15 eine synchrone Cope-Umlagerung zum Divinylbutadien 17 stattfindet.
Der Anteil dieser Cope-Umlagerung am Reaktionsgeschehen ergibt sich dabei zu ca. 21.5%, dann nämlich wird das Verhältnis der bei den Abfangversuchen gebildeten Umlagerungsprodukte invariant gegen den Peroxidanteil.

Die um diesen Cope-Anteil korrigierten U/A-Verhältnisse sind in der Tab. 18 aufgelistet. Eine Auftragung dieser U/A-Werte gegen den inversen Druck ergibt wieder eine Gerade, die jetzt in der Tat fast durch den Koordinatenursprung geht (Abb. 30).

Tab. 18: Druckabhängigkeit des U/A-Verhältnisses (korrigiert um 21.5% Cope-Anteil)

p/Torr	U/A
581.1	0.62
465.7	0.77
355.5	0.97
291.1	1.18
234.1	1.41
198.9	1.60
149.1	2.05

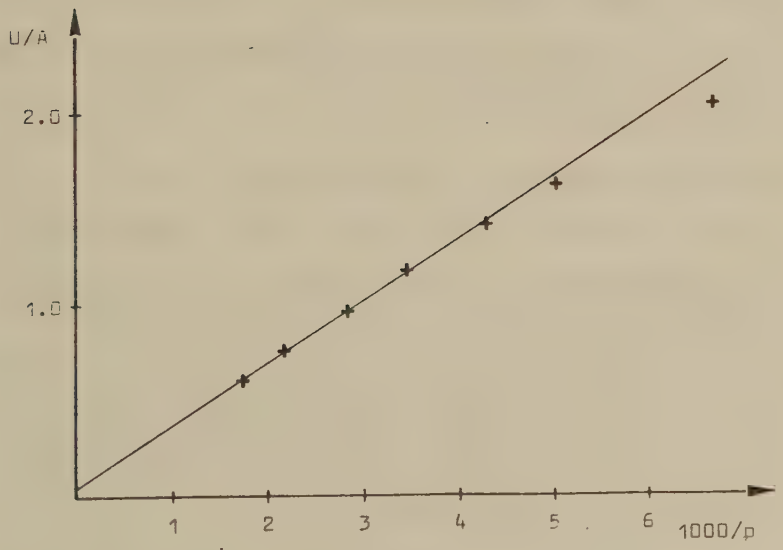


Abb. 30: Auftragung des korrigierten U/A-Verhältnisses gegen 1/p

Aus der Steigung dieser Auftragung kann $<k_{a,Mon}>$ bestimmt werden, d.h. die Geschwindigkeitskonstante, mit der das chemisch aktivierte Diradikal über die Potentialmulde "hinwegfliegt". Man erhält $<k_{a,Mon}>$ in Einheiten der Stoßzahl (k_S).

$$<k_{a,Mon}> = 310 \text{ Torr}$$

Das nach der Korrektur um den synchronen Cope-Anteil erhaltene Monomerenverhältnis von ca. 31 : 69 (Tab. 17) gibt an, in welchem Verhältnis 16 und 17 aus dem chemisch aktivierten Diradikal (15$^{\llcorner *}$) gebildet werden. Dieser Wert stimmt fast mit dem normalen thermischen Verhältnis von ca. 29 : 71 überein. Dieses Resultat steht im Einklang mit der Beobachtung, daß die beiden Monomeren 16 und 17 bei der Thermolyse des Bicyclus 22 in einem temperaturunabhängigem Verhältnis gebildet werden.

Die hier erhaltenen Ergebnisse, daß bei der Thermolyse des Allens 23 eine Konkurrenz zwischen einem synchronen und einem diradikalischen Reaktionskanal stattfindet, konnten mittlerweile durch Abfangversuche mit SO_2 in Lösung bestätigt werden. So werden bei der Thermolyse des Allens unter SO_2 nur ca. 80% der Sulfone gebildet, die sich aus dem Diradikal ableiten, während in ca. 20% Ausbeute die Sulfone des Tetraens 16 erhalten werden[60].

4.5. Bildungsenthalpie des Diradikals *)

Die wichtigste Größe zur Charakterisierung eines Moleküls ist seine Bildungsenthalpie. Bei der Diskussion des Energieprofils der Umlagerung $\underline{\underline{23}} \rightarrow \underline{\underline{16}} + \underline{\underline{17}}$ war die Frage nach dieser Größe für das Diradikal $\underline{\underline{15}}$ ausgeklammert worden. Mit konventionellen Methoden läßt sich dieser Wert im Hinblick auf die geringe Stabilität des Moleküls nicht bestimmen. Das in Abb. 28 angegebene Energieprofil gestattet es jedoch, Grenzwerte für die Bildungsenthalpie von $\underline{\underline{15}}$ anzugeben. Bedenkt man, daß sich $\underline{\underline{15}}$ in einem Potentialtopf von 16 kcal befindet, dann ergibt sich aus dem Übergangszustand der Thermolyse von $\underline{\underline{22}}$ ($T_{22 \rightarrow 15}$) ein oberer Grenzwert von 100.6 - 16 = 84.6 kcal/mol. Der untere Grenzwert resultiert aus der Beobachtung , das die wechselseitige Umlagerung $\underline{\underline{16}} \rightleftharpoons \underline{\underline{17}}$ über das Divinylcyclobuten und nicht (zumindest nicht nur) über das Diradikal $\underline{\underline{15}}$ erfolgt. Der Übergangszustand der Umlagerung $\underline{\underline{16}} \rightarrow \underline{\underline{26}}$ besitzt aber eine Bildungsenthalpie von 96.6 kcal/mol, womit dem Diradikal eine Bildungsenthalpie von mindestens 96.6 - 16 = 80.4 kcal/mol zugewiesen wird.

Grundsätzlich sollte sich die Bildungsenthalpie von $\underline{\underline{15}}$ auch aus den im Abschnitt 4.4 beschriebenen Experimenten ableiten lassen, weil dort die Umlagerungsgeschwindigkeit der chemisch aktivierten Diradikale zu den Monomeren $\underline{\underline{16}}$ und $\underline{\underline{17}}$ bestimmt werden konnte.

---

*) Ich danke Herrn Prof. Dr. J. Troe und den Mitarbeitern seines Lehrstuhls herzlich für Diskussionen, die ganz wesentlich zu meinem Verständnis der RRKM-Theorie beigetragen haben.

Wie bereits die einfache RRK-Theorie[74)76)+)] zeigt, ist diese Geschwindigkeitskonstante eine Funktion des Quotienten aus der Energiebarriere E_o[++)] und der Gesamtenergie E* des chemisch aktivierten Diradikals (Abb. 30),

$$k(E^*) = A \cdot \left(1 - \frac{E_o}{E^*} \right)^{s-1} \qquad \text{Gl. 27}$$

wobei A der A-Faktor der Umlagerung und s durch die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade (3n - 6, n = Anzahl der Atome im Molekül) gegeben ist. Wie die Abb. 30 zeigt, setzt sich die Energie E* dabei aus der Energie E_{MIN} und der mittleren thermischen Schwingungsenergie $\langle E_{th} \rangle$ des Allens 23 bei der betreffenden Thermolysetemperatur zusammen. Diese einfache Beziehung ist jedoch mehr qualitativ zu verstehen, weil sich gezeigt hat, daß für eine quantitative Auswertung nur ca. 25 - 50% der Schwingungen des Moleküls - die sogenannten "aktiven Schwingungen" - berücksichtigt werden dürfen.

++) Aus kinetischen Experimenten wird primär die Aktivierungsenergie E_a erhalten. Die Energie E_a bezieht sich auf den Energieunterschied zwischen der mittleren thermischen Energie des Eduktes und der entsprechenden Energie des zu den Produkten führenden Übergangszustandes. Dagegen gibt E_o den Energieunterschied zwischen den Schwingungsnullpunktsenergien von Edukt und Übergangszustand an. In dieser Arbeit wir als Näherung $E_a \simeq E_o$ gesetzt.

+) Rice-Ramsperger-Kassel Theorie

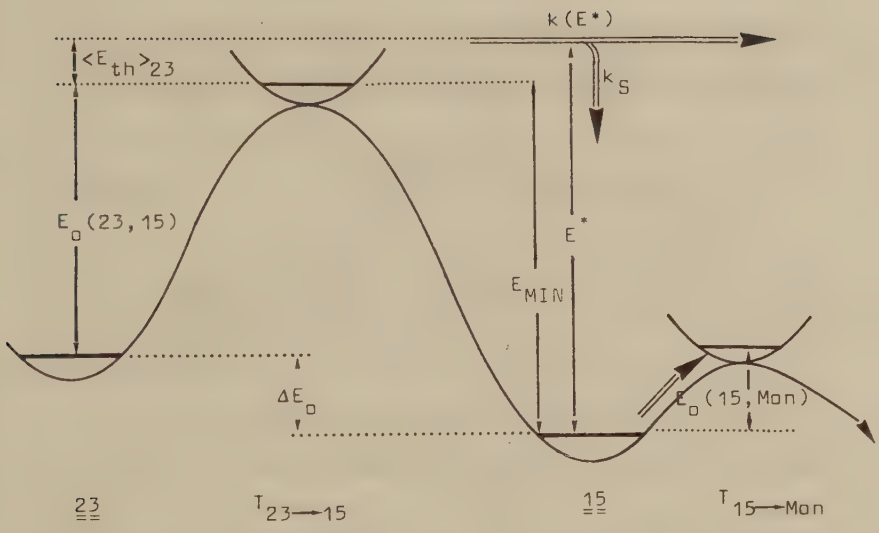


Abb. 30: Grundlegende Begriffe der chemischen Aktivierung

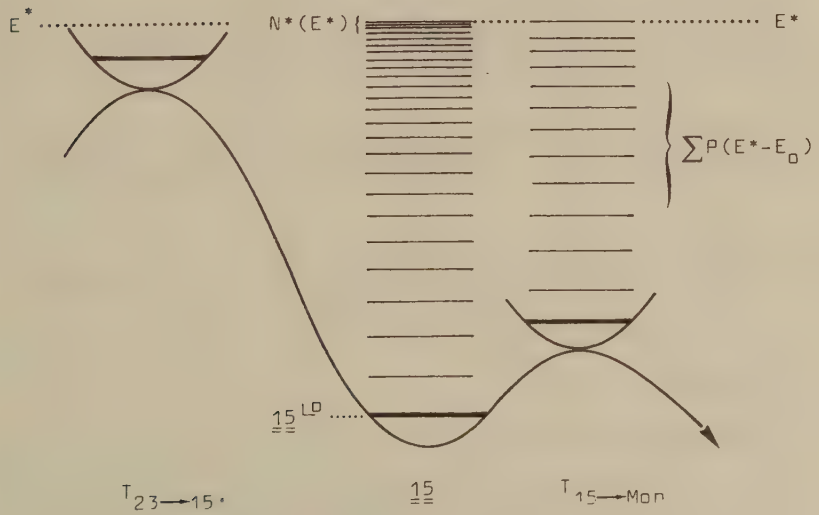


Abb. 31: Erläuterung von N*(E*) und ΣP(E*-E_0)

Quantitative Ergebnisse liefert dagegen die RRKM-Theorie[76)+)]. Hier ist der Gl. 27 entsprechende Ausdruck die Gl. 28,

$$k(E^*) = \frac{1}{h} \cdot \frac{\sum P(E^*-E_o)}{N^*(E^*)} \qquad \text{Gl. 28}$$

wobei $\sum P(E^*-E_o)$ die Anzahl der Schwingungszustände[++)] des Übergangszustandes $T_{15 \rightarrow Mon}$ bis zur Energie E* ist und N*(E*) die Dichte der Schwingungsniveaus bei der Energie E* des chemisch aktivierten Diradikals angibt (Abb. 31). Sind die Schwingungsfrequenzen eines Moleküls bekannt, so können Zahlenwerte für $\sum P(E^*-E_o)$ und N*(E*) durch direktes Zählen der Zustände oder über Näherungsverfahren ermittelt werden.

Als excellentes Näherungsverfahren hat sich die von Whitten und Rabinovitch vorgeschlagene Formulierung erwiesen[77)],

$$\sum P(E^*-E_o) = \frac{(E^* - E_o + a^{\ddagger} E_z^{\ddagger})^{s^{\ddagger}}}{s^{\ddagger}! \prod h\nu_i^{\ddagger}} \qquad \text{Gl. 29}$$

$$N^*(E^*) = \frac{(E^* + a^* E_z^*)^{s^*-1}}{(s^*-1)! \prod h\nu_i^*} \qquad \text{Gl. 30}$$

+) Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus Theorie

++) In dieser Arbeit wird nur die Anregung von Schwingungsniveaus berücksichtigt. Angeregte Rotationen werden vernachlässigt.

wobei E_z die Schwingungsnullpunktsenergie und a ein noch zu definierender Faktor ist. Die Werte von E_z und a beziehen sich dabei einmal auf den Übergangszustand $T_{15 \rightarrow Mon}$ (‡) und zum anderen auf das schwingungsmäßig angeregte Diradikal $\underline{\underline{15}}$ (*) (s. Abb. 31). Berücksichtigt man, daß die Zahl der Frequenzen im Übergangszustand stets um eins kleiner ist (Reaktionskoordinate), dann geht Gl. 28 somit über in Gl. 31,

$$k(E^*) = \nu^{\ddagger} \left(\frac{E^* - E_o + a^{\ddagger} E_z^{\ddagger}}{E^* + a^* E_z^{o}} \right)^{s-1} \qquad \text{Gl. 31}$$

$$\text{mit } \nu^{\ddagger} = \frac{\prod h\nu_i^{o}}{\prod h\nu_i^{\ddagger}} \text{ und } s^{\ddagger} = s^* - 1 = s - 1, \qquad \text{Gl. 32}$$

wobei auch zu beachten ist, daß die Schwingungsnullpunktsenergie des chemisch aktivierten Diradikals (E_z^*) mit der des desaktivierten Moleküls (E_z^{o}) identisch ist.
Die halbempirischen Konstanten $a^{\ddagger}$ und a^* errechnen sich nach Gl. 33 und Gl. 34,

$$a^* = 1 - \beta^* \omega(E'^*) \qquad E'^* = E^*/E_z^{o} \qquad \text{Gl. 33}$$

$$a^{\ddagger} = 1 - \beta^{\ddagger} \omega(E'^{\ddagger}) \qquad E'^{\ddagger} = (E^* - E_o)/E_z^{\ddagger} \qquad \text{Gl. 34}$$

wobei der neue Parameter $\omega(E')$ (mit $E' = E'^*$ oder $E'^{\ddagger}$) durch die Gl. 35 gegeben ist.

$$\omega(E') = (5.00\ E' + 2.73\ E'^{0.5} + 3.51)^{-1} \text{ für } (0.1 < E' > 1.0)$$

$$\omega(E') = \exp(-2.4191\ E'^{0.25}) \text{ für } (1.0 < E' > 8.0)$$

mit $E' = E'^{*}$ bzw. $E'^{\ddagger}$

Gl. 35

Die in der Gl. 34 auftretenden Frequenzdispersionsparameter β^{*} und $\beta^{\ddagger}$ sind durch Gl. 36 und Gl. 37 gegeben,

$$\beta^{*} = \frac{s - 1}{s} \frac{\langle (\nu^{0})^2 \rangle}{(\langle \nu^{0} \rangle)^2}$$

mit

$$\langle (\nu^{0})^2 \rangle = \frac{1}{s} \sum \nu_i^{0\,2} \qquad \text{Gl. 36}$$

$$(\langle \nu^{0} \rangle)^2 = \frac{1}{s^2} \left(\sum \nu_i^{0} \right)^2$$

$$\beta^{\ddagger} = \frac{s - 2}{s - 1} \frac{\langle (\nu^{\ddagger})^2 \rangle}{(\langle \nu^{\ddagger} \rangle)^2} \qquad \text{Gl. 37}$$

mit

$$\langle (\nu^{\ddagger})^2 \rangle = \frac{1}{s - 1} \sum \nu_i^{\ddagger\,2}$$

$$(\langle \nu^{\ddagger} \rangle)^2 = \frac{1}{(s - 1)^2} \left(\sum \nu_i^{\ddagger} \right)^2$$

wobei ν_i^{0} bzw. $\nu_i^{\ddagger}$ die Schwingungsfrequenzen des Diradikals bzw. des Übergangszustandes $T_{15 \longrightarrow Mon}$ sind.

Mit diesen Gleichungen stehen alle Beziehungen zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k(E*) zur Verfügung. Ein Genauigkeitstest der abgeleiteten Näherungsgleichungen für k(E*) (Whitten-Rabinovitch Näherung) ergibt sich aus dem Vergleich mit den von Troe[78] für das Cycloheptatrien--System errechneten "exakten" k(E*) Werten. Dort wurde N*(E*) und $\sum P(E^*-E_o)$ durch direktes Zählen der Schwingungszustände erhalten (Beyer-Swinehart-Algorithmus). Mit der Whitten-Rabinovitch Näherung können die von Troe errechneten k(E*)-Werte im Fall des Cycloheptatriens auf ca. 10% und im Fall des 7-Methyl-Cycloheptatriens auf ca. 25% reproduziert werden. Der Unterschied dürfte innerhalb der Fehlergrenzen der Methode liegen.

Will man die auf diesem Wege errechnete Geschwindigkeitskonstante k(E*) mit dem experimentellen $\langle k_{a,Mon} \rangle$-Wert vergleichen, so muß man berücksichtigen, daß die angeregten Moleküle durch einen Stoß nicht vollständig desaktiviert werden. Die Desaktivierung erfolgt vielmehr in einer Anzahl von Stufen ("step-ladder" Modell[79])(s. Abb. 32). Die Energie $\langle \Delta E \rangle$ entspricht dabei der mittleren Stufenhöhe der Desaktivierung und ist eine Funktion des zur Desaktivierung benutzten Gases (s. Tab. in Lit.[80])*).

) Die experimentelle Geschwindigkeitskonstante $\langle k_{a,Mon} \rangle$ ist also zum einen als Mittelwert(eines Moleküls mit der mittleren thermischen Energie $\langle E_{th} \rangle$) und zum anderen als Summe der Beiträge der einzelnen Desaktivierungsstufen (Summe der Beiträge deren k(E)-Werten) aufzufassen.

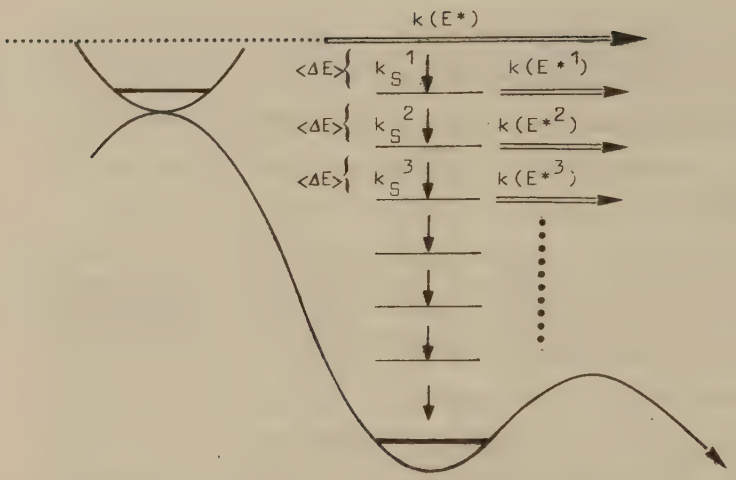


Abb. 32: "step-ladder" Modell

Das kann nach Troe durch die Gl. 38 berücksichtigt werden,[52]

$$\langle k_{a,Mon} \rangle \cdot \nu(E^*) = k(E^*) \qquad \text{Gl. 38}$$

wobei $\nu(E^*)$ gegeben ist durch Gl. 39.

$$\frac{\nu(E^*)}{\nu(E^*) - 1} = -0.8 \langle \Delta E \rangle \cdot \frac{s\,(E_o + C_2 + C_1)}{(E^* - E_o + C_1)\,(E^* + C_2)}$$

$$\text{mit} \quad C_1 = a^* E_z^* \quad , \quad C_2 = a^* E_z^o \qquad \text{Gl. 39}$$

Zur Auswertung der chemischen Aktivierung des Diradikals 15 benötigt man die Schwingungsfrequenzen dieses Moleküls. Wie durch eine Reihe von Beispielen belegt wurde[76], kann bei RRKM-Rechnungen der Frequenzsatz des Substrates durch den eines Isomeren mit gleicher Anzahl von C-C-Einfach- und C=C-Doppelbindungen ersetzt werden. Es wurde deshalb der bekannte Frequenzsatz des 7-Methyl-Cycloheptatriens übernommen[78].

Der Frequenzsatz des Übergangszustands (hier: $T_{15 \rightarrow Mon}$) wird allgemein dadurch erhalten, daß die Frequenzen des Edukt-Moleküls so lange variert werden, bis die experimentelle Aktivierungsentropie ($\Delta S^{\neq}$) reproduziert wird (Gl. 40),

$$\Delta S^{\neq} = S^{\neq} - S^{o} \qquad \text{Gl. 40}$$

$$\text{mit } S = R \ln Q + RT(d \ln Q)/dT$$

$$\text{und } S = S^{\neq} \text{ bzw. } S^{o}\,, \quad Q = Q^{\neq} \text{ bzw. } Q^{o}$$

wobei Q die Schwingungszustandssumme des Moleküls ist. Die Größen Q und $T(d \ln Q)/dT$ sind gegeben durch Gl. 41 und Gl. 42.

$$Q = \prod \{1 - \exp(-h\nu_i/RT)\}^{-1} \qquad \text{Gl. 41}$$

$$T(d \ln Q)/dT = \sum \{(h\nu_i/RT)[\exp(h\nu_i/RT) - 1]^{-1}\} = \langle E_{th} \rangle / RT$$

$$\text{mit } Q = Q^{\neq} \text{ bzw. } Q^{o} \text{ und } \nu_i = \nu_i^{\neq} \text{ bzw. } \nu_i^{o} \qquad \text{Gl. 42}$$

Der A-Faktor der Umlagerung des Diradikals in die beiden Monomeren 16 und 17 ($A_{15 \rightarrow Mon}$) ist experimentell nicht zugänglich. Nimmt man - wie auch die in Abschnitt 3 beschriebenen Abfangexperimente nahelegen - einen normalen Wert für $A_{15 \rightarrow Mon}$ von 10^{13} s^{-1} an, so errechnet sich $\Delta S^{\ddagger}$(400 K) zu -1.63 cal/K mol. Ein A-Faktor um 10^{13} s^{-1} besagt, daß die Frequenzen des Übergangszustandes im wesentlichen mit denen des Ausgangsmoleküls identisch sind. Wählt man als Reaktionskoordinate die 355 cm^{-1} Schwingung des Methylcycloheptatriens, so wird der experimentelle $\Delta S^{\ddagger}$-Wert und somit der A-Faktor reproduziert. Für $\nu^{\ddagger}$ errechnet man dann

$$\nu^{\ddagger} = \frac{1}{h} \cdot \frac{\prod h\nu_i^{\circ}}{\prod h\nu_i^{\ddagger}} = \frac{1}{h} \cdot h \cdot 355\ cm^{-1} \qquad \text{Gl. 42}$$

$$= 1.06 \cdot 10^{13}\ s^{-1} \quad .$$

Für die Schwingungsnullpunktsenergie errechnet sich mit dem Frequenzsatz des Methylcyclohepatriens:

$$E_z^{\circ} = 1/2 \sum h\nu_i^{\circ} = 385.14\ kJ/mol$$
$$E_z^{\ddagger} = 1/2 \sum h\nu_i^{\ddagger} = 383.02\ kJ/mol \quad .$$

Für die Frequenzdispersionsparameter β^* und $\beta^{\ddagger}$ erhält man:

$$\beta^* = 1.4514 \quad \text{und} \quad \beta^{\ddagger} = 1.4349 \quad .$$

Mit diesen Eingabedaten wurde die Geschwindigkeitskonstante k(E*) als Funktion der Überschußenergie $E^* - E_o$ berechnet

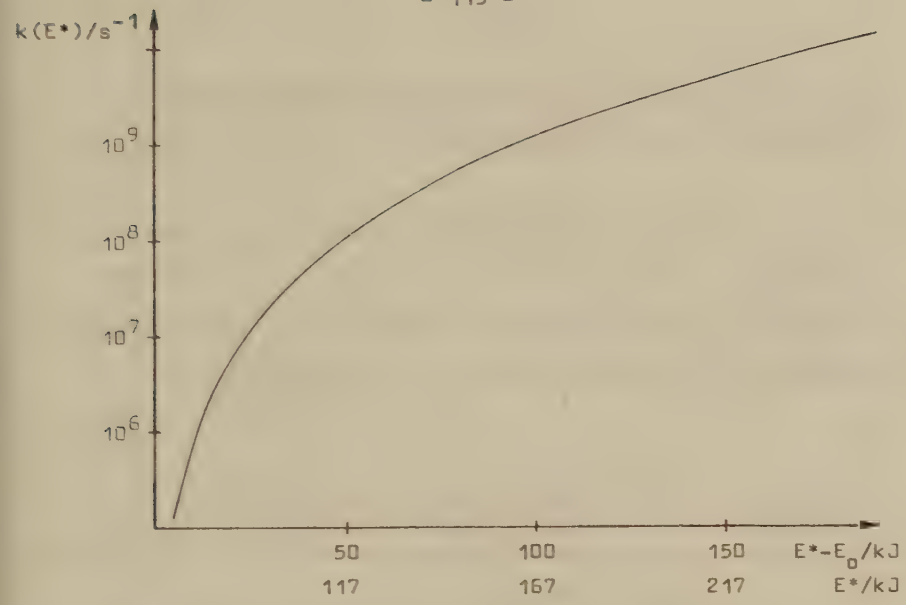


Abb. 33: k(E*) für $\underline{\underline{15}}$ → Mon

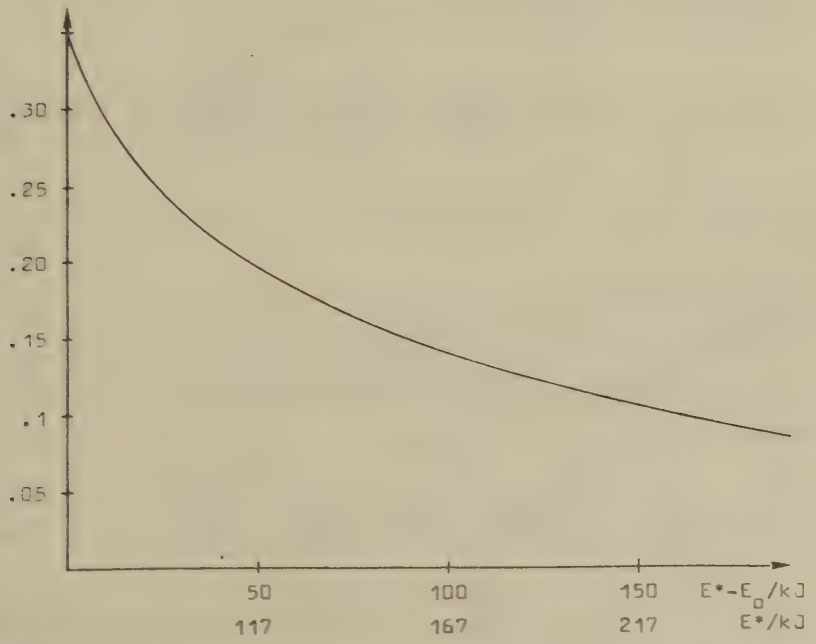


Abb. 34: P(E*) für $\underline{\underline{15}}$ → Mon

(Abb. 33), wobei eine Energiedelle des Diradikals von 16 kcal/mol zugrundegelegt wurde.

Um einen Vergleich mit dem experimentellen $\langle k_{a,Mon} \rangle$-Wert zu ermöglichen, wurde auch ν in Abhängigkeit von E* berechnet (s. Abb. 34). Dabei wurde der von Troe[80] im Cycloheptatriensystem für SF_6 bestimmte $\langle \Delta E \rangle$-Wert von 9.6 kJ benutzt.

Aus den Experimenten in Abschnitt 4.4 folgt $\langle k_{a,Mon} \rangle$ in Einheiten der Stoßzahl. Zur Umrechnung in die Einheit s^{-1} muß die Stoßzahl zwischen dem Diradikal und SF_6 bei der Reaktionstemperatur berechnet werden.
Die Lennard-Jones Stoßzahl wurde berechnet nach der von Troe[81] vorgeschlagenen Formulierung (Gl. 43),

$$Z_{15\text{-}SF_6} = 4.87 \cdot 10^{14} \frac{cm^3}{mol\ s} \cdot \sqrt{\frac{T}{1000\ K}} \cdot \sqrt{\frac{20\ g/mol}{\mu_{15\text{-}SF_6}}} \cdot \left(\frac{\sigma_{15\text{-}SF_6}}{5\ Å} \right)^2 \cdot \Omega^{2.2}_{15\text{-}SF_6} \qquad \text{Gl. 43}$$

wobei $\sigma_{15\text{-}SF_6}$ der Stoßquerschnitt und $\mu_{15\text{-}SF_6}$ die reduzierte Masse ist. Das Stoßintegral $\Omega^{2.2}_{15\text{-}SF_6}$ erhält man aus Gl. 44,

$$\Omega^{2.2}_{15\text{-}SF_6} = \left[0.636 + 0.567\ lg\left(\frac{kT^{*)}}{\epsilon_{15\text{-}SF_6}} \right) \right]^{-1} \qquad \text{Gl. 44}$$

wobei $\epsilon_{15\text{-}SF_6}$ die Potentialtiefe des Lennard-Jones-Potentials

*) k = Boltzmann-Konstante

ist. Der Stoßquerschnitt $\sigma_{15\text{-}SF_6}$ errechnet sich dabei aus dem arithmetischen Mittel der Querschnitte der beiden Stoßpartner (Gl. 45),

$$\sigma_{15\text{-}SF_6} = \frac{\sigma_{15} + \sigma_{SF_6}}{2} \qquad \text{Gl. 45}$$

während sich die relative Potentialtiefe $\epsilon_{15\text{-}SF_6}/k$ aus dem geometrischen Mittel der Parameter der beteiligten Moleküle ergibt (Gl. 46).

$$\frac{\epsilon_{15\text{-}SF_6}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_{15}}{k} \cdot \frac{\epsilon_{SF_6}}{k}} \qquad \text{Gl. 46}$$

Die σ- und ϵ-Werte für SF_6 wurden der Literatur entnommen, für das Diradikal wurde die Stiel-Thodos-Methode[82] übernommen (Gl. 47, Gl. 48),

$$\frac{\epsilon_{15}}{k} = 65.3\ T_c\ Z_c^{18/5} \quad (K) \qquad \text{Gl. 47}$$

$$\sigma_{15} = 0.1866\ V_c^{1/3}\ Z_c^{6/5} \quad (Å) \qquad \text{Gl. 48}$$

die die Lennard-Jones Parameter aus den kritischen Daten ableitet (T_c, V_c, Z_c). Die Parameter T_c, V_c und p_c wurden nach der Lydersen-Methode aus Inkrementen abgeschätzt (Gl. 49, Gl. 50, Gl. 51) und daraus Z_c nach Gl. 52 berechnet.

$$T_b/T_c = 0.567 + \sum \Delta_T - \left(\sum \Delta_T\right)^2 \qquad \text{Gl. 49}$$

$$p_c = M/\left(\sum \Delta_p + 0.34\right)^2 \qquad \text{Gl. 50}$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta_V \qquad \text{Gl. 51}$$

$$Z_c = \frac{p_c \, V_c}{R \, T_c} \qquad \text{Gl. 52}$$

Der Siedepunkt des Diradikals 15 (T_b) wurde zu 150°C abgeschätzt (zum Vergleich: T_b(Xylol) = 142°C). Mit den so erhaltenen Werten für $T_c \simeq 639$ K, $p_c \simeq 35.9$ atm, $Z_c \simeq 0.251$ wird ϵ_{15}/k zu 288.5 K und $\sigma_{15} = 7.014$ Å errechnet. Mit $\sigma_{SF_6} = 5.128$ Å und $\epsilon_{SF_6}/k = 221.1$ erhält man die Parameter der Stöße des Diradikals mit SF_6.

$$\sigma_{15\text{-}SF_6} = 6.071 \text{ Å}$$

$$\epsilon_{15\text{-}SF_6}/k = 253.2 \text{ K}$$

Daraus errechnet sich bei 400 K eine Stoßzahl von

$$Z_{15\text{-}SF_6} = 3.46 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k_{Des} \quad \text{(Abschnitt 4.4)}$$

bzw.

$$Z_{15\text{-}SF_6} = 1.39 \cdot 10^{7} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = k_S \quad \text{(Abschnitt 4.4).}$$

Damit erhält man den experimentellen $\langle k_{a,Mon} \rangle$-Wert zu:

$$\langle k_{a,Mon} \rangle = 4.31 \cdot 10^{9} \text{ s}^{-1}$$

Die Energie E* wurde jetzt in Gl. 31 (k(E*)) und Gl. 39 (ν(E*)) solange variiert bis Gl. 38 erfüllt war.

$$\langle k_{a,Mon} \rangle \, \nu(E^*) = k(E^*) \qquad \text{Gl. 38}$$

Bei einer Energie E* von 149.1 kJ ist das gegeben, bei dieser Energie erhält man: $k(E^*) = 6.72 \cdot 10^8\ s^{-1}$ und $\gamma(E^*) = 0.156$.

Aus E* kann E_{MIN} berechnet werden (s. Abb. 30),

$$E_{MIN} = E^* - \langle E_{th} \rangle_{23,400\ K} \qquad \text{Gl. 53}$$

wobei die mittlere thermische Schwingungsenergie des Allens $\underline{\underline{23}}$ ($\langle E_{th} \rangle_{23}$) mit dem Frequenzsatz des 7-Methylcycloheptatriens nach Gl. 41 errechnet wurde. Somit errechnet sich: $E_{MIN} = 149.1 - 23.3 = 125.8$ kJ/mol, bzw. $E_{MIN} = 30.1$ kcal/mol.

Die Bildungsenthalpie ΔH_f^0 des Diradikals $\underline{\underline{15}}$ kann dann aus Gl. 54 ermittelt werden (vgl. Abb. 30).

$$\Delta H_f^0(\underline{\underline{15}}) = \Delta H_f^0(\underline{\underline{23}}) + E_0(23 \longrightarrow 15) - E_{MIN} - \Delta H_{Korr} \qquad \text{Gl. 54}$$

Das Korrekturglied ΔH_{Korr} muß berücksichtigt werden, weil sich das Schema der Abb. 30 auf die Hyperfläche bei 0 K bezieht, während sich die Bildungsenthalpien von $\underline{\underline{15}}$ und 23 in der Gl. 54 auf Standardbedingungen (298 K) beziehen. ΔH_{Korr} ist durch Gl. 55 gegeben.

$$\Delta H_{Korr} = \int_0^{298\ K} c_p(\underline{\underline{23}})\, dT - \int_0^{298\ K} c_p(\underline{\underline{15}})\, dT \qquad \text{Gl. 55}$$

Weil experimentelle Werte für die Wärmekapazitäten (c_p) für $\underline{\underline{23}}$ und $\underline{\underline{15}}$ nicht bekannt sind, wurden sie aus Benson-Inkrementen errechnet[78].

Für ΔH_{Korr} erhält man so:

$$\Delta H_{Korr} \simeq 6.5 - 4.7 \simeq 1.9 \text{ kcal/mol}$$

Für die Bildungsenthalpie des Diradikals $\underline{\underline{15}}$ bei 298 K errechnet sich mit der Näherung $E_o(23 \rightarrow 15) \simeq E_a(23 \rightarrow 15)$ und Gl. 54:

$$\Delta H_f^o (\underline{\underline{15}}) \simeq 88.2 + 24.6 - 30.1 - 1.9$$
$$\simeq 80.8 \text{ kcal/mol} \quad .$$

Zieht man die gemachten Annahmen in Betracht, so dürfte dieser Wert mit einer Unsicherheit von ca. $\pm$ 2 kcal/mol*) verbunden sein. Eine weitere Unsicherheit ist bedingt durch die unbekannte Größe der Singulett⇌Triplett-Aufspaltung des Diradikals, die hier gleich Null gesetzt wurde.

Die berechnete Bildungsenthalpie liegt an der unteren Grenze des aus dem Energieprofil abgeschätzten Bereichs.

---

*) In diesen Fehlergrenzen ist auch die Näherung enthalten, daß mit einer mittleren thermischen Energie ($\langle E_{th} \rangle$) gerechnet wurde, während tatsächlich eine Boltzmann-Verteilung vorliegt. Der Unterschied ändert das Ergebnis kaum signifikant[52)75)].

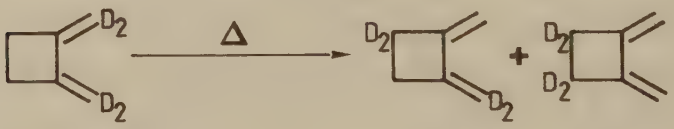
4.6. Zur C_8H_{10}-Hyperfläche

Die Identifizierung konkurrierender Reaktionswege bei der Thermolyse des Allens 23 stellt die Frage nach den Aktivierungsparametern für den synchronen und den nichtsynchronen Reaktionsweg. Grundsätzlich sollte die bei der Thermolyse von 23 erhaltene Gesamtgeschwindigkeitskonstante (k_{23}) über das jeweils beobachtete Produktverhältnis in die individuellen Geschwindigkeitskonstanten $k_{23,D}$ und $k_{23,C}$ aufgeteilt werden können. Diese Verfahrensweise ist bei der Gasphasenthermolyse jedoch problematisch, weil die Produkte durch chemische Aktivierung teilweise weiterreagieren und es damit zu einer Verfälschung des Produktverhältnisses kommt.

Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man die von Jelich[60] in Lösung durchgeführten Thermolysen von 23 heranzieht. Korrigiert man das dort erhaltene Verhältnis von 16 und 17, indem man den jeweils gebildeten Dimerenanteil im Verhältnis 29 : 71 auf die beiden Umlagerungsprodukte aufteilt, so kann der Cope-Anteil am Reaktionsgeschehen zwischen 87 und 121°C abgeschätzt werden. Legt man die hier ermittelte Gasphasenkinetik des Zerfalls von 23 zugrunde, so ergibt sich aus einer Auftragung von $\ln(k_{23,D}/k_{23,C})$ gegen 1/T ein Energieunterschied der Übergangszustände von ca. 1.5 kcal/mol. Gegenüber dem bisher benutzten Mittelwert der Aktivierungsenthalpien von 23.7 kcal/mol (Abb. 28),

erhöht sich damit die Schwelle zum Diradikal 15 um ca. 0.5 kcal/mol auf 24.2 kcal/mol, während sich die Aktivierungsschwelle der synchronen Cope-Reaktion zu 22.7 kcal/mol abschätzen läßt*). Parallel dazu erhöht sich die Bildungsenthalpie des Diradikals 15 ebenfalls um ca. 0.5 kcal/mol auf 81.3 kcal/mol. Die so resultierende Hyperfläche ist in der Abb. 35 wiedergegeben.

Aus diesem Energiediagramm (Abb. 35) läßt sich die Aktivierungsschwelle der Ringöffnung des bicyclischen Monomeren 17 zum Diradikal 15 zu 97.3 - 53.1 = 44.2 kcal/mol ablesen. Dieser Wert ist fast identisch mit der Aktivierungsenthalpie der Ringöffnung des 1,2-Dimethylen-cyclobutans (43) zum Tetramethylethan, für die von Döring[83] ein Wert von 45.7 ± 1.0 kcal/mol bestimmt worden ist.



43 43a 43b

Diese Beobachtung belegt die innere Konsistenz der abgeleiteten Hyperfläche.

---

*) Die Auswertung ergibt:

$k_{23,D} = 7.4 \cdot 10^{9} \exp[-(24.93 \text{ kcal})/RT] \quad s^{-1}$

$k_{23,C} = 3.9 \cdot 10^{8} \exp[-(23.48 \text{ kcal})/RT] \quad s^{-1}$

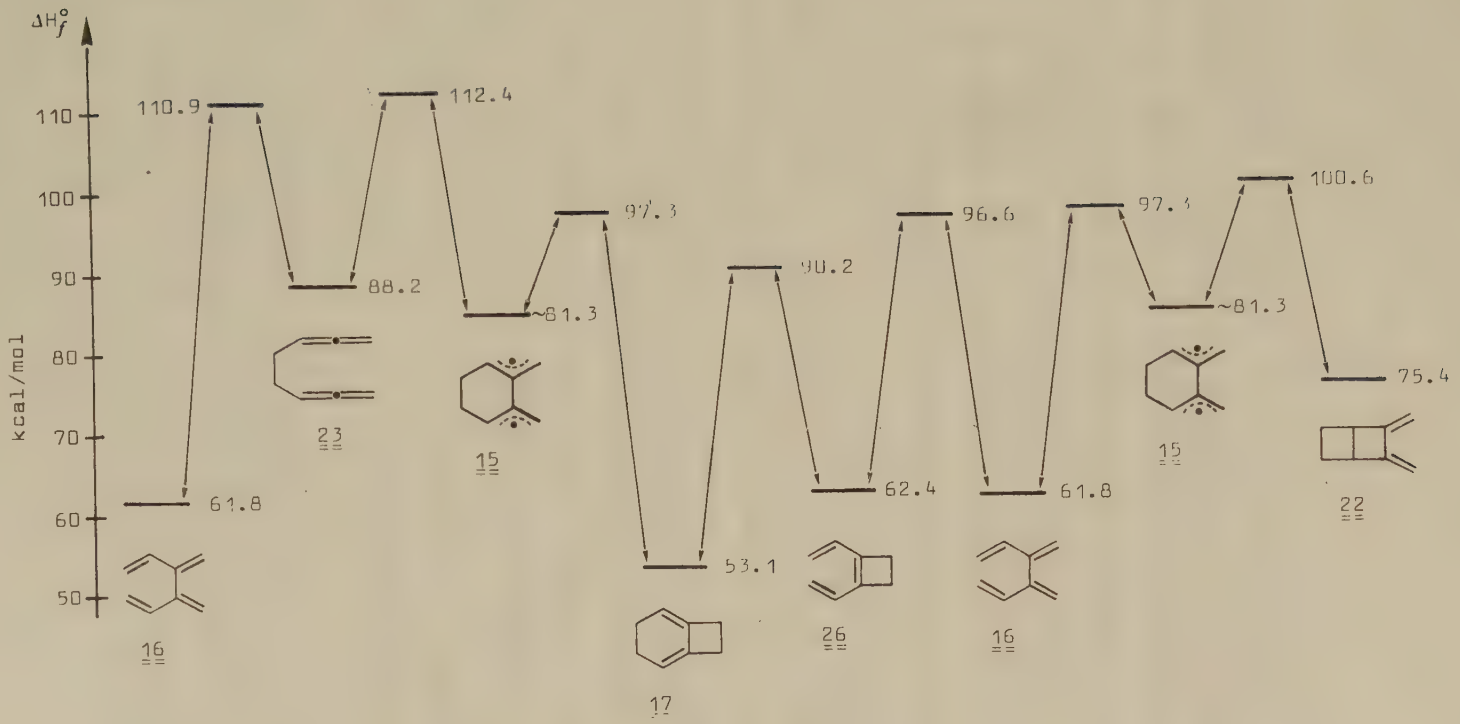


Abb. 35: Die C_8H_{10}-Hyperfläche

Das Energieprofil der Abb. 35 zeigt weiter, daß für die wechselseitige Umlagerung der Monomeren 16 und 17 zwei Reaktionswege zu Verfügung stehen. Mit dem bisher ausschließlich diskutierten Weg über das Divinylcyclobuten (26) sollte die Umlagerung über das Diradikal 15 konkurrieren. Tatsächlich ergeben sich aus der Analyse der Druckabhängigkeit der Produktbildung bei der Thermolyse von 23 Hinweise darauf, daß zumindest unter den Bedingungen der chemischen Aktivierung beide Reaktionskanäle beschritten werden.

Korrigiert man die in Abschnitt 4.1 diskutierte druckabhängige Produktverteilung um den Cope-Anteil, dann erhält man die in der Tab 19 a) aufgelisteten Werte. Anschließend wurde mit dem in Abschnitt 4.4 ermittelten $\langle k_{a,Mon} \rangle$-Wert für jeden Druck der Anteil der desaktivierten Diradikale errechnet (%S) und dann das Monomerenverhältnis um diesen Anteil korrigiert. Dabei wurde benutzt, daß das desaktivierte Diradikal 16 und 17 im Verhältnis von 29 : 71 bildet. Als Ergebnis erhält man dann das Monomerenverhältnis jener Diradikale, die über die Potentialmulde des Diradikals "hinweggeflogen" sind.

Wie die Tab. 19 b) zeigt, ist dieses Verhältnis im Hochdruckbereich ziemlich konstant. Die Produktverteilung von ca. 32 : 68 (16 : 17) stimmt gut mit dem aus den Sauerstoffversuchen abgeleiteten Wert von ca. 31 : 69 überein.

Tab. 19: Druckabhängigkeit des korrigierten Produktverhältnisses der Thermolyse von 23

	Tab. 19 a)				Tab. 19 b)		
p/Torr	17/%	26/%	16/%	S/%	17/%	26/%	16/%
584.9	69.98	-	30.03	65.3	68.02	-	31.96
466.0	69.80	-	30.20	60.0	67.99	-	32.01
321.3	69.43	-	30.57	51.0	67.80	-	32.20
200.6	69.22	-	30.78	39.3	68.07	-	31.92
154.4	68.42	0.14	31.44	33.3	67.14	0.21	32.66
148.8	68.37	0.15	31.48	32.4	67.11	0.22	32.67
56.4	66.66	0.54	32.80	15.4	65.87	0.64	33.49
36.4	65.99	0.84	33.17	10.5	65.42	0.90	33.66
27.3	65.05	1.10	33.86	8.1	64.53	1.19	34.29
22.1	64.62	1.36	34.01	6.7	64.17	1.46	34.37
22.0	64.47	1.44	34.09	6.6	64.00	1.54	34.45
17.9	63.96	1.71	34.33	5.5	63.55	1.81	34.64
14.9	63.44	2.00	34.56	4.6	63.08	2.10	34.83
10.9	62.10	2.78	35.12	3.3	61.79	2.88	35.34
5.35	58.01	5.15	36.84	1.7	57.79	5.24	36.98

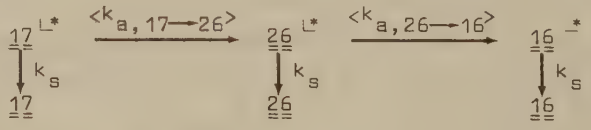
Mit fallendem Druck geht der Anteil von 17 an der Produktverteilung deutlich zurück. Das ist zum einen dadurch bedingt, daß als weiteres Produkt das Divinylcyclobuten (26) erscheint.

Die Hauptursache für die Änderung des Produktverhältnisses ist jedoch im steigenden Anteil von 16 zu sehen.

Würde die Umlagerung 17 → 16 ausschließlich über das Divinylcyclobuten (26) erfolgen, so müßte man zur Erklärung dieser Beobachtung fordern, daß die Bildung von 26 beträchtlich langsamer als sein Zerfall zu 16 ist. Wie die Arrhenius-Gleichungen für die Reaktionen 17 → 26 und 26 → 16 zeigen, ist das aber nicht der Fall*). Auch bei hohen Temperaturen

---

*) Das kinetische Schema ist ähnlich dem einer Folgereaktion erster Ordnung, wobei die Hauptreaktionskanäle gegeben sind durch:



Nach Heiber steigt der Anteil von 26 bis auf über 15% (bei o.3 Torr), um dann wieder kleiner zu werden. Diese Beobachtung steht mit dem obigen Reaktionsschema in Einklang und zeigt, daß $\langle k_{a,17\rightarrow 26}\rangle$ und $\langle k_{a,26\rightarrow 16}\rangle$ die gleiche Größenordnung haben. Nimmt man z.B. an, daß beide Geschwindigkeitskonstanten exakt gleich sind, so ergibt sich folgende Produktverteilung:

% Aktivierung:	0	1	10	25	50	75	90
% 17 :	100	99	90	75	50	25	10
% 26 :	0	0.99	9	18.8	25	18.8	9
% 16 :	0	0.01	1	6.3	25	56.2	81

- Reaktionen chemisch aktivierter Moleküle können als solche betrachtet werden - sind die beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{17,26}$ und $k_{26,16}$ von vergleichbarer Größe*) (s. a. Fußnote S. 126). Das aber heißt, daß z.B. von den ca. 5% an 17, die bei 22 Torr weiterreagieren, sich wiederum nur ca. 5% (d.h. 0.25% bezogen auf 17) zum Endprodukt 16 umlagern sollten.
Tatsächlich ist aber deutlich mehr Divinylbutadien (16) vorhanden.
Diese Diskrepanz findet eine zwanglose Erklärung, wenn man annimmt, daß die wechselseitige Umlagerung 17 ⟶ 16 auch über das Diradikal erfolgen kann.

Es stellt sich damit die Frage, inwieweit die Umlagerung über das Diradikal bei der thermischen Reaktion 16 ⇌ 17 eine Rolle spielt. Bei der kinetischen Ableitung der Monomerenhyperfläche (16 ⇌ 26 ⇌ 17) war angenommen worden, daß die Umlagerung 16 ⇌ 17 ausschließlich über das Divinylcyclobuten (26) erfolgt.
Simulationsrechnungen zeigen aber deutlich, daß die Parameter der Umlagerung 16 ⇌ 26 ⇌ 17 durch die Zuschaltung eines

---

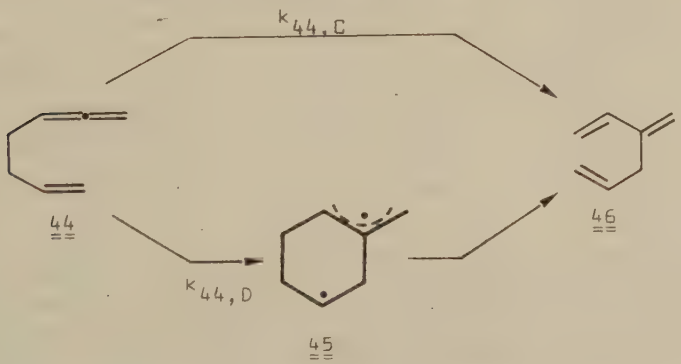
*) Die Überschußenergie für die Reaktion 17 ⟶ 26 ist zwar höher, das wird aber durch den höheren A-Faktor der Reaktion 26 ⟶ 16 ausgeglichen.

weiteren (diradikalischen) Reaktionskanals nicht signifikant verändert werden.

Auch die Konsistenz der aus den kinetischen Daten und der Hydrierwärmebestimmung abgeleiteten Bildungsenthalpie des Divinylcyclobutens (26)zeigt, daß anscheinend auf diesem Wege keine Aussage über einen zweiten Reaktionskanal der Umlagerung 16 ⇌ 17 erhalten werden kann.

5. Das 2-Methylen-1,4-cyclohexadiyl

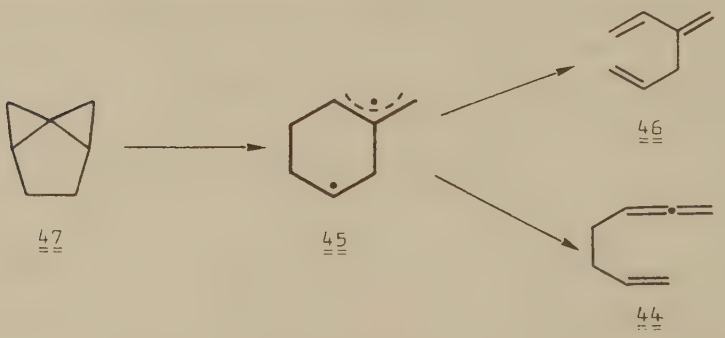
Das mit interessanteste Ergebnis der Thermolyse des Allens 23 ist die Beobachtung einer Konkurrenz von synchronem und zweistufigem Zerfall. Besondere Bedeutung kommt dabei dem Befund zu, daß beide Prozesse eine fast gleiche Aktivierungsenergie besitzen und sich nur im A-Faktor wesentlich unterscheiden. Unter dem Aspekt die Faktoren kennenzulernen, die diese Reaktionsverzweigung steuern, wurde die Thermolyse des 1,2,6-Heptatriens 44 untersucht, das sich bei Temperaturen $\geq 150^{\circ}C$ in das 3-Methylen-1,5-hexadien 46 umlagert[84]. In Analogie zum Allen 23 kann auch dieser Prozess als synchrone Cope-Umlagerung oder als eine zweistufige Reaktion über das Diradikal 45 verstanden werden.



Diesem Diradikal kommt jedoch im Vergleich zum 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexadiyl (15) eine deutlich geringere Stabilität zu, und es stellt sich die Frage, inwieweit hierdurch eine Beeinflussung der konkurrierenden Reaktionswege erfolgt.

5.1. Abfangversuche mit Sauerstoff

Die Kinetik der Thermolyse von 44 und der damit isomeren Spiroverbindung 47 wurde bereits von Frey[85,86] beschrieben. Für die Umlagerung 44 → 46 postulierte er aufgrund der mit anderen Cope-Reaktionen vergleichbaren Aktivierungsparameter (E_a = 28.47 kcal/mol, A = $9.3 \cdot 10^9$ s^{-1}) einen synchronen Reaktionsverlauf. Für die Thermolyse von 47, bei der neben 46 auch das Allen 44 entsteht, nahm Frey die intermediäre Bildung des Diradikals 15 an, wobei er aber andere mechanistische Alternativen nicht ausschloß.



Die Thermolyse von 44 und 47 wurde mit den in Abschnitt 4 beschriebenen Methoden in der Gasphase noch einmal untersucht. Erste Versuche ausgehend vom Allen 44 zeigten, daß die von Frey[85] für die Umlagerung 44 → 46 ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bei zwei Temperaturen bis auf ca. 10% reproduziert werden konnten. Im Gegensatz zu den Thermolysen des Bisallens 23 wurde jedoch durch eine Thermolyse unter Sauerstoff (bis zu 10^{-3} mol/l) keine Veränderung des Reaktions-

verlaufs bewirkt.

Die Thermolyse der Spiroverbindung 47 wurde über einen größeren Temperaturbereich mit 600 Torr SF_6 als Stoßpartner untersucht. Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in der Tab. 20 aufgelistet. Daraus resultiert für die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_{47}:

$$k_{47} = (1.9 \pm 0.7) \cdot 10^{14} \exp[-((35.6 \pm 0.3)\text{kcal})/RT] \quad s^{-1}$$

bzw.

$$k_{47} = (1.9 \pm 0.7) \cdot 10^{14} \exp[-((149.0 \pm 1.3)\text{kJ})/RT] \quad s^{-1}$$

wobei sich die Fehlerangaben wieder auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Damit erhält man für die Eyring-Parameter:

$$\Delta H^{\ddagger}_{47} \ (165^{\circ}C) = 34.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger}_{47} \ (165^{\circ}C) = 4.1 \text{ cal/K mol}$$

Auch in diesem Fall führt die Zumischung von Sauerstoff zu keiner Reaktionsverzweigung, wobei diesmal Konzentrationen bis zu 10^{-2} mol/l eingesetzt wurden. Auch die Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_{47} ändert sich unter Sauerstoff nicht, wie die Tab. 20 und die Abb. 36 zeigen. Auch das Verhältnis 46 : 44 ist keine Funktion des Sauerstoffdrucks.

Tab. 20: Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion
$\underline{\underline{47}} \longrightarrow \underline{\underline{44}} + \underline{\underline{46}}$

T/°C	$k_{47} \cdot 10^5/s^{-1}$
145.37	5.00 *)
145.37	5.00
151.21	9.15
156.56	15.3
162.65	27.3 *)
168.72	47.7
174.75	82.7
180.62	135 *)
186.74	242

*) Unter Zumischung von Sauerstoff (Konzentrationen s. exper. Teil)

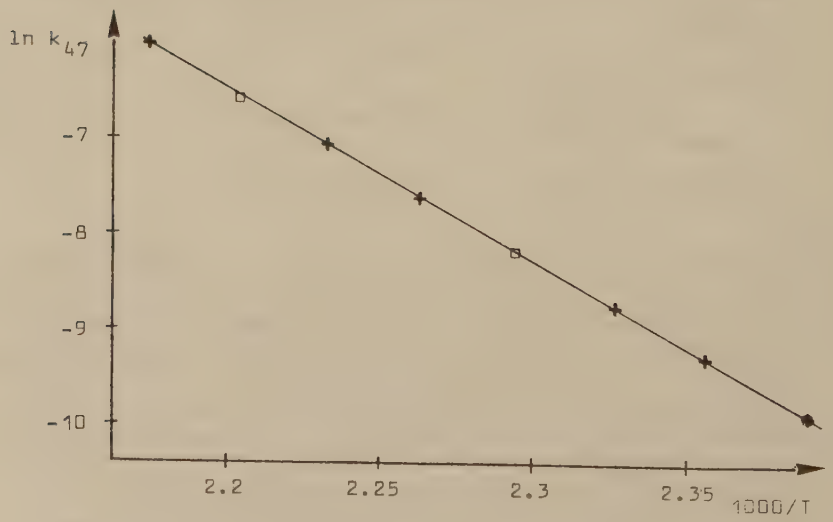


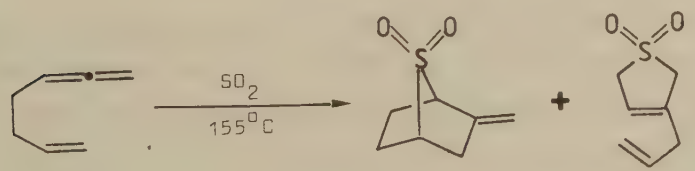
Abb. 36: Arrhenius-Diagramm $\underline{\underline{47}} \longrightarrow \underline{\underline{44}} + \underline{\underline{46}}$
(□) Messungen unter Zumischung von Sauerstoff

Die erhaltene Temperaturabhängigkeit von k_{47} stimmt außerdem innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit den von Frey[86] ermittelten Parametern überein (E_a = 35.7 kcal/mol, A = $2.14 \cdot 10^{14}$ s^{-1}).

Der Mißerfolg dieser Versuche steht im Einklang mit der Erwartung einer im Vergleich zum Diradikals 15 sehr viel kürzeren Lebensdauer des Diradikals 45. Erfolgreichere Abfangversuche sollten daher nur bei viel höheren Abfängerkonzentrationen möglich sein und gaben den Anlaß, die Reaktion in flüssiger Phase mit Schwefeldioxid als Abfänger zu wiederholen.

5.2 Abfangversuche mit Schwefeldioxid

Tatsächlich wurden bei der Thermolyse (155°C) von 1 prozentigen Lösungen des Allens 44 in Benzol, das ca. 0.8 mol SO_2 enthielt, zwei neue Substanzen in einem Verhältnis von ca. 4 : 1 gebildet, die aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften (s. Abb. 37,38 und exper. Teil) als die beiden Sulfone 48 und 49 identifiziert wurden.



44 48 49

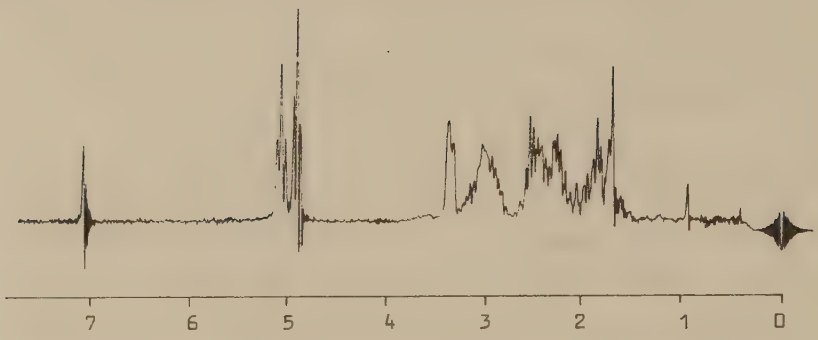


Abb. 37: NMR-Spektrum von 48 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

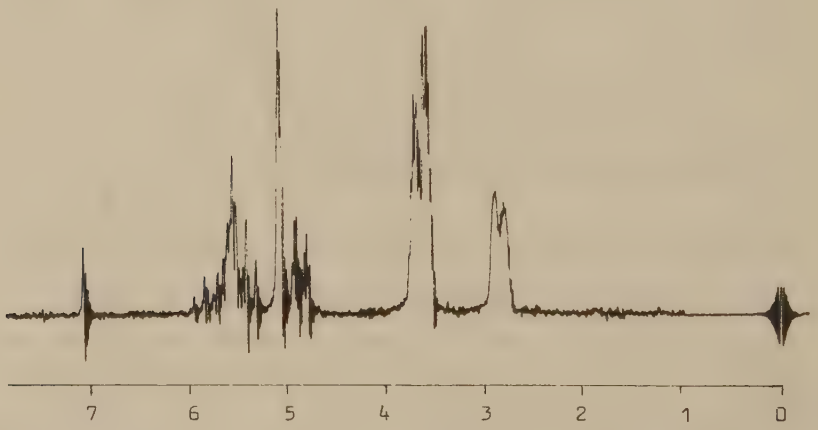
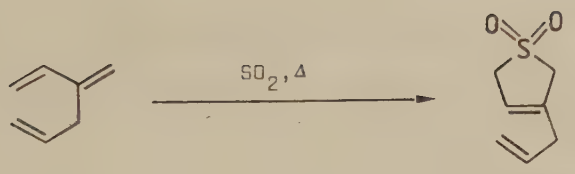


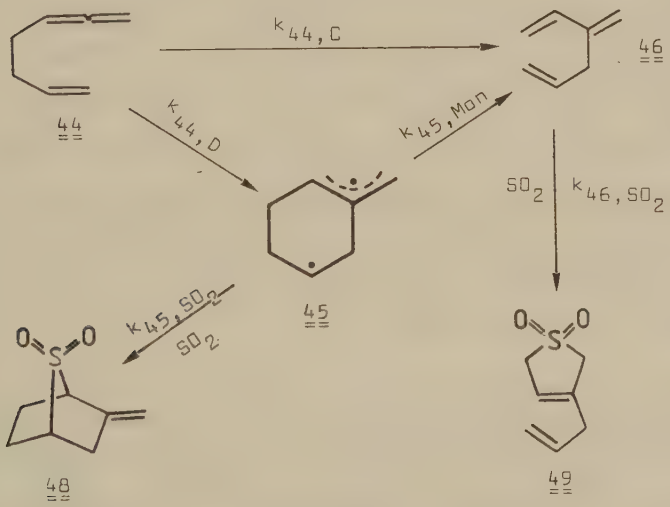
Abb. 38: NMR-Spektrum von 49 ($CDCl_3$, TMS, 60 MHz)

Eine überzeugende Stütze für die Strukturzuordnung von 49 ergibt sich aus der unabhängigen Synthese der Verbindung durch die Umsetzung des Triens 46 mit SO_2, wobei als alleiniges Produkt 49 gebildet wird.



46 49

Das Auftreten von 48 ist ein überzeugender Hinweis, daß auch die Thermolyse des Allens 44 zumindest teilweise einen zweistufigen Verlauf nimmt.



Schema 9: Reaktionsverlauf der Reaktion 44 + SO_2 →

Inwieweit hier die direkte Umlagerung 44 → 46 mit der zweistufigen Reaktion 44 → 45 konkurriert, sollte sich aus der

SO_2-Abhängigkeit des Produktverhältnisses ableiten lassen. Schließt man die Möglichkeit eines synchronen Reaktionskanals $\underline{\underline{44}} \rightarrow \underline{\underline{46}}$ mit ein, so folgt aus dem Schema 9 (Abl. 4):

$$\frac{([\underline{\underline{46}}] + [\underline{\underline{49}}])}{[\underline{\underline{48}}]} = \frac{k_{45,Mon}\,(k_{44,D} + k_{44,C})}{k_{45,SO_2} \cdot k_{44,D}} \cdot \frac{1}{[SO_2]} + \frac{k_{44,C}}{k_{44,D}}$$

Gl. 56

Die Durchführung dieser Versuche erwies sich jedoch insofern als schwierig, als mit steigender SO_2-Konzentration als weiteres Reaktionsprodukt zunehmend mehr Toluol gebildet wird. Wie die Ergebnisse in der Tab. 21 zeigen, entstammt das Toluol einmal einer Sekundärreaktion des Sulfons $\underline{\underline{48}}$ mit dem Schwefeldioxid. Als weitere Quelle muß auch das Substrat $\underline{\underline{44}}$ angesehen werden, dessen Zerfallsgeschwindigkeit eine geringe Abhängigkeit von der SO_2-Konzentration aufweist. Die Verbindungen $\underline{\underline{46}}$ und $\underline{\underline{49}}$ tragen dagegen nur in geringerem Maße zur Toluolbildung bei.

Für die Auswertung der Messungen erwies es sich weiterhin als wichtig, daß das Sulfon $\underline{\underline{49}}$ unter den Reaktionsbedingungen von 155°C bereits in einem schnellen Gleichgewicht mit dem Trien $\underline{\underline{46}}$ vorliegt (s. Tab. 21, Versuch Nr. 11 und 12), wobei sich für die Gleichgewichtskonstante ein Wert von ~5*)

*) in den Einheiten ml SO_2-gesättigtes C_6H_6/ml Gesamtlsg.

Tab. 21: Ergebnisse der Thermolysen unter SO_2
T = 155°C, Thermolysezeit: 16000 s

Nr.	Substr.	SO_2/ml*)	44/%	46/%	Toluol/%	Σ(48 +49)/%
1	44	0.00	25.02	74.98	~0.1	-
2	44	0.15	23.61	52.10	1.69	22.60
3	44	0.30	23.06	44.89	3.42	28.63
4	44	0.45	22.45	38.29	5.42	33.84
5	44	0.60	22.17	32.41	7.14	38.28
6	44	0.75	21.76	30.20	7.74	40.30
7	44	0.90	21.62	28.37	8.30	41.71
8	44	1.05	21.35	26.19	9.00	43.46
9	44	1.20	20.98	24.36	9.62	45.06
10	48	1.05	-	0.5	6.0	94.0+)
11	49	1.05	-	82.9	~0.2	17.1++)
12	46	1.05	-	82.3	~0.2	17.7++)
13	46	0.00	0.0	99.9	~0.1	-

*) ml SO_2-gesättigtes Benzol (bei Raumtemp.)/ 5ml Benzol

+) nur 48 ++) nur 49

ergibt. Mit diesem Wert wurde dann das analytisch nur als Summe erfaßbare Sulfongemisch (48 und 49) in die Komponenten zerlegt.

Die auf diese Art erhaltenen und um Toluol korrigierten Werte (s. auch exper. Teil) sind in der Tab. 22 aufgelistet.

Tab. 22: Um Toluol korrigierte Ausbeuten

SO_2/ml	[44]/%	[46]/%	[48]/%	[49]/%	Rest Tol.	$\frac{\Sigma([46]+[49])^{*}}{[48]}$
0.15	25.02	52.10	21.22	1.56	0.1	2.53
0.30	25.02	44.89	26.38	2.69	1.02	1.84
0.45	25.02	38.29	31.17	3.45	2.07	1.41
0.60	25.02	32.41	35.57	3.89	3.11	1.11
0.75	25.02	30.20	37.30	4.53	2.95	1.01
0.90	25.02	28.37	38.49	5.10	3.02	0.948
1.05	25.02	26.19	40.24	5.50	3.05	0.863
1.20	25.02	24.36	41.90	5.85	2.87	0.790

*) Der verbleibende Rest an Toluol wurde der $\Sigma([46]+[49])$ zugeschlagen

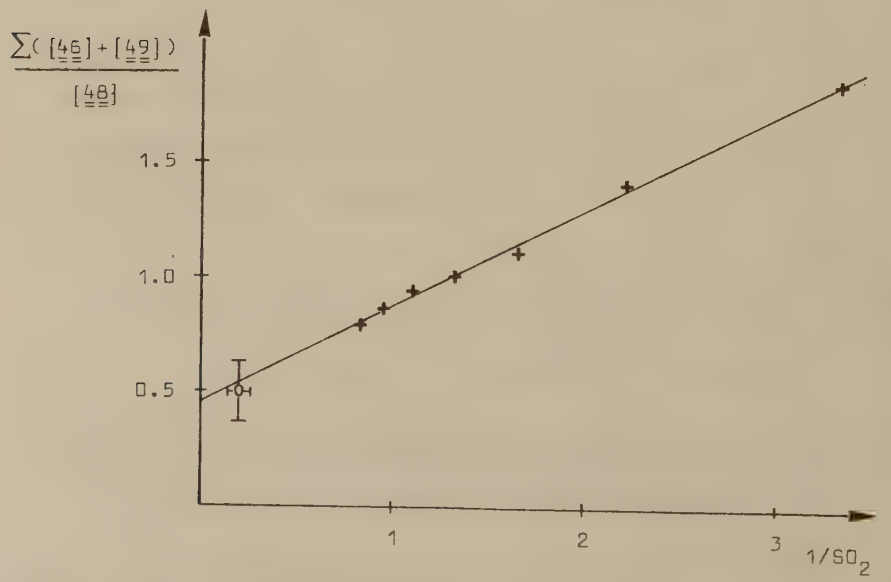


Abb. 39: Auftragung gemäß Gl. 56
(o) Einzelmeßpunkt mit SO_2-Sättigung

Die Abb. 39 zeigt eine Auftragung des Quotienten von $\underline{\underline{46}}$ und $\underline{\underline{49}}$ zu $\underline{\underline{48}}$ gegen die inverse SO_2-Konzentration. Die Meßpunkte zwischen 0.3 und 1.2 "ml SO_2" liegen auf einer Geraden, die einen deutlichen Achsenabschnitt zeigt. Dieser Achsenabschnitt steht in guter qualitativer Übereinstimmung mit einer Einzelmessung, bei der die gesamte Reaktionslösung mit SO_2 gesättigt wurde. Dieser Einzelmeßpunkt ist naturgemäß mit einem hohen Fehler behaftet, weil bei diesen hohen SO_2-Konzentrationen auch schon polymere Produkte gebildet werden (braune Reaktionslösung).

Der aus dem Achsenabschnitt ableitbare Anteil des synchronen Reaktionskanals beträgt ca. 32%.
Wenn dieser Wert auch bedingt durch die parallele Toluolbildung mit einem hohen möglichen Fehler (32 $\pm$ 10%) behaftet ist, so wird doch deutlich, daß anscheinend auch die Thermolyse des 1,2,6-Heptatriens $\underline{\underline{44}}$ über einen synchronen und einen diradikalischen Reaktionsweg abläuft.

5.3. Schlußbetrachtungen

Wenngleich die Untersuchungen des 2-Methylen-1,4-cyclohexadiyls (45) einen mehr orientierenden Charakter haben, so wird doch bereits deutlich, daß wir auch heute noch weit davon entfernt sind, den Mechanismus so gut untersuchter Reaktionen wie der Cope-Umlagerung zu verstehen.

Bei der mechanistischen Interpretation kinetischer Werte wird häufig ein niedriger A-Faktor als Kriterium für einen konzertierten Reaktionsverlauf gewertet. Die hier untersuchten Beispiele (23 → 16, 44 → 46) zeigen deutlich, daß eine solche Annahme keine Allgemeingültigkeit hat. Die Übergangszustände zum Cope-Produkt und zum Diradikal liegen beide früh auf der Reaktionskoordinaten; sie haben beide ähnliche Geometrien und bewirken damit für beide Reaktionskanäle niedrige A-Faktoren[87].

Bei der Thermolyse des 1,2,6,7-Octatetraens (23) war der synchrone Cope-Anteil zu ca. 21.5% bestimmt worden. Ausgehend von diesem Ergebnis hätte man erwarten sollen, daß der synchrone Reaktionskanal bei der Thermolyse des 1,2,6-Heptatriens (44) deutlich an Bedeutung gewinnt.
Offensichtlich ist das nicht der Fall. Offensichtlich kann der synchrone Reaktionskanal von der im Vergleich zum Diradikal 15 deutlich kleineren Stabilisierung des Diradikals 45 nicht profitieren.

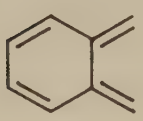
Unsere mechanistischen Analysen zielen in der Regel darauf ab, die Potentialfläche eines Systems zu bestimmen, in der Annahme, daß damit auch das Reaktionsgeschehen festgelegt wird. Die Beobachtung von konkurrierenden synchronen und nichtsynchronen Reaktionskanälen, die sich im wesentlichen nur in der Aktivierungsentropie unterscheiden, zeigt die Grenzen und die Problematik einer solchen Betrachtungsweise auf.

Eine genauere Analyse des Reaktionsgeschehens müßte dynamische Effekte berücksichtigen. Eine quantitative Behandlung einer solchen Betrachtungsweise ist grundsätzlich durch Trajektoren möglich, wobei solche Rechnungen bis heute allerdings nur für sehr kleine Moleküle durchführbar sind (z.B. Cyclopropan, s.Lit.[91]).

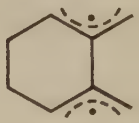
Wir sind deshalb darauf angewiesen, durch systematische Abwandlung von geeigneten Testmolekülen jene Faktoren aufzuspüren, die für die Beteiligung der beiden Reaktionskanäle verantwortlich sind.
Wie der Vergleich der Diradikale $\underline{\underline{15}}$ und $\underline{\underline{45}}$ andeutet, ist die potentielle Energie der Produkte dabei aber nur von untergeordneter Bedeutung.

6. Zusammenfassung

Es wird die Kinetik von Umlagerungs- und Abfangreaktionen von drei Diradikalen (10, 15, 45) mit abgestuftem Diradikalcharakter untersucht.



10



15

45

Im ersten Teil wird mit Hilfe der Stoßrohrtechnik die Hyperfläche des o-Chinodimethan (10) ⇌ Benzocyclobuten (11) --Gleichgewichtes untersucht. Die Bildungsenthalpie des o-Chinodimethans (10) wird ausgehend von dem bekannten Wert für (11) zu ΔH_f^0 = 60.8 kcal/mol bestimmt.

Im zweiten Teil wird die C_8H_{10}-Hyperfläche des Diradikals 15 etabliert. So werden Gasphasenabfangreaktionen mit Butadien und Sauerstoff beschrieben, die es mit Hilfe der konkurrierenden intramolekularen Umlagerung ermöglichen, die Energiedelle des Diradikals auf 16 kcal/mol festzulegen. Die Bildungsenthalpie des Diradikals 15 wird aus der Druckabhängigkeit von Abfangreaktionen des chemisch aktivierten Diradikals zu ΔH_f^0 = 81.3 kcal/mol bestimmt.

Weiterhin wird die Hyperfläche der Reaktionsprodukte des Diradikals 15 untersucht und das druckabhängige Produktverhältnis der Thermolyse des 1,2,6,7-Octatetraens anhand dieser Daten quantitativ diskutiert.

In einem anschließenden Teil wird gezeigt, daß bei der Thermolyse des 1,2,6,7-Octatetraens (23) eine synchrone Cope-Reaktion mit der Bildung des Diradikals 15 konkurriert.

Die zu Vergleichszwecken untersuchte Thermolyse des 1,2,6-Heptatriens (44) zeigt, daß die Konkurrenz von synchronen und nichtsynchronen Reaktionskanälen nicht wesentlich durch die Stabilität des intermediären Diradikals beeinflußt wird.

7. Beschreibung der Versuche

Mein besonderer Dank gilt den Damen und Herren der organischen und physikalischen Chemie, die mir diese Arbeit durch ihre Bereitschaft zur Diskussion und durch fruchtbare Kritik erst ermöglichten.

Herrn Prof. Dr. H. Richtering danke ich für die Überlassung der Stoßrohrapparatur, für förderndes Interesse und Diskussion.

Herrn Prof. Dr. J. Troe (Universität Göttingen) und den Mitarbeitern seines Lehrstuhls danke ich für Diskussionen, die wesentlich zu meinem Verständnis der RRKM-Theorie beigetragen haben.

Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Zetzsch und allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Gasphase-Reaktionskinetik des Lehrstuhls PC I danke ich für regelmäßigen Gedankenaustausch.

Herrn Dr. K. Glänzer (Universität Göttingen) danke ich für Diskussionen über die Theorie und praktische Anwendung der Stoßwellentechnik.

Herrn Dr. H. Hamann und Herrn T. Michels danke ich für ihre Hilfe beim Aufbau der Stoßwellenapparatur.

Herrn Dr. H. Kollmar sei für Diskussionen zu den theoretischen Aspekten der Diradikalchemie gedankt.

Herrn Dr. H.-W. Lennartz danke ich für die Hydrierwärmebestimmungen und für Diskussion.

Herrn Ing.grad. R. Breuckmann danke ich für seine wertvolle Mitarbeit bei der Durchführung einiger kinetischer Messungen sowie zusammen mit Herrn R. Döring für ihre Hilfe bei den gaschromatographischen Arbeiten.

Herrn Ing.grad. K. Körner sowie Herrn A. Drobny, Frau B. Materne und Herrn J. Jäger sei für verschiedene präparative Arbeiten gedankt.

Für den technischen Service möchte ich mich stellvertretend bei Herrn Ing.grad. N. Horstenkamp (Elektronik), Herrn D. Sojka (Feinmechanik) und Herrn H.J. Aus der Wiesche (Glasbläserei) bedanken.

Für Diskussionen und Anregungen möchte ich auch danken Herrn Prof. Dr. F.G. Klärner, Herrn Priv.-Doz. Dr. E.K.G. Schmidt, Herrn Dr. G. Erker, Herrn Dr. B. Hilterhaus, Herrn Dr. K. Jelich, Herrn Dipl.-Chem. D. Boxberg, Herrn Dipl.-Chem. C.D. Bödecker, Herrn Dipl.-Chem. H.J. Oslowski, Herrn Dipl.-Chem. R. Schmidt, Herrn Dipl.-Chem. G. Siepert sowie allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhl für Organische Chemie I.

Mein ganz besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung meiner Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. W.R. Roth.

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^{1}H-NMR-Spektren	:	Varian-NV-14 Bruker WP 80
IR-Spektren	:	Perkin-Elmer Infrarot-Gitter Spektrometer 325
UV-Spektren	:	Cary 17 (Varian)

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit folgenden analytischen Geräten durchgeführt:

Perkin-Elmer F 22 und Intersmat IGC 120 FB

Die quantitativen Auswertungen der Gaschomatogramme erfolgte mit den Integratoren:

Minigrator (Spectra Physics) und SP 4100 (Spectra Physics

Die präparative Gaschromatographie erfolgte mit einem Varian Aerograph 90 P.
Als Trägergas diente in allen Fällen Helium. Die jeweils benutzten stationären Phasen sind im Text angegeben.

7.1. Stoßwellenthermolyse von Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-7-on (12) und Benzocyclobuten (11)

7.1.1. Synthese und Reinheit von 12 und 11

Die Synthese erfolgte wie bereits in der Diplomarbeit[21] beschrieben. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit des eingesetzten Benzocyclobutens war besser als 99.5%. Die Reinheit des eingesetztenKetons (12) konnte nur NMR-spektroskopisch ermittelt werden (thermische Zersetzung bei der Gaschromatographie). Nach zweimaligem Umkondensieren war 12 "NMR-spektroskopisch" sauber.

7.1.2. Stoßwellenthermolyse des Ketons 12

Weil das Keton 12 bei Raumtemperatur nur begrenzt beständig ist, wurden die Argon-Keton-Mischungen erst kurz vor jedem Versuch hergestellt. Dazu wurden ca. 10µl des Ketons in den evakuierten 10-l-Kolben der Mischapparatur eingespritzt. Dann wurde mit Argon bis zu einem Enddruck von 240 - 400 Torr aufgefüllt und der eingestellte Druck am Quecksilbermanometer abgelesen. Jetzt wurde mit dem Rührstab ca. 5 Minuten durchmischt. Nach dem Öffnen des Hahns zur Apparatur stellten sich dann Enddrucke zwischen 80 und 150 Torr ein. Der Enddruck wurde zur Vermeidung von Fehlerakkumulationen nicht mit dem Quecksilbermanometer gemessen, sondern mit dem separat über Baratronmessungen bestimmten Expansionsfaktor aus dem Misch-

druck im 10-l-Kolben errechnet ($p_{10\text{-l-Kolben}}/p_{Apparatur}$ = 0.326 ± 0.01). Weil bekannt war, daß das Keton zum einen thermisch und photochemisch recht labil ist, es zum anderen begierig Wasser aus der Luft aufnimmt und aufgrund der Molekülgröße auch schon zur Adsorption an den Wänden neigt, wurde die Einlaßkonzentration UV-spektroskopisch bestimmt. Dazu wurde in einer besonderen Meßreihe der Extinktionskoeffizient von $\underline{\underline{12}}$ im Stoßrohr bei 297 nm mit frisch hergestelltem und zweimal umkondensierten $\underline{\underline{12}}$ analog der weiter unten beschriebenen Methode bestimmt. Es wurden folgende Meßwerte erhalten:

Messung	1	2	3	4	5
λ_{297nm}	1212	1210	1180	1133	1211

$$\lambda_{297nm} = 1190 \pm 30 \text{ mol/1000 cm}^2$$

Mit diesem Extinktionskoeffizienten wurden die Anfangskonzentrationen an $\underline{\underline{12}}$ bei den kinetischen Messungen errechnet. Dieser Extinktionskoeffizient ist innerhalb der Fehlerbreite identisch mit dem, der auf unabhängigem Wege mit einer Gas-UV-Zelle an einem Cary-UV-Gerät ermittelt wurde.

Vorversuche zeigten, daß das Keton bereits durch den Analysenstrahl zersetzt werden kann. Es wurde deshalb wie folgt vorgegangen.

Vor dem Einlassen während des Mischvorgangs der Keton-Argon-Mischungen wurde die Ausgangsspannung des Photomultipliers

bei 297 nm mit einem Digitalvoltmeter (Keithley, Typ 172 A) ca. 5 min verfolgt. In diesem Zeitraum fiel die Ausgangsspannung des Photomultipliers um einige Promille ab. Dann wurde der Analysenstrahl mit einer Blende unterbrochen und die Argon-Substanz-Mischung in die Apparatur eingelassen. Nach weiteren zwei Minuten wurde die Blende wieder geöffnet und der Anzeigewert des Voltmeters notiert. Die Konzentration des Ketons wurde dann nach dem Lambert-Beerschen Gesetz bestimmt, wobei I_0 zum Zeitpunkt der zweiten Messung aus dem zeitlichen Verlauf der Ausgangsspannung vor dem Einlassen extrapoliert wurde. Anschließend wurde ein Pyrex-Filter in den Strahlengang gebracht.

Jetzt wurde der Oszillograph an den Photomultiplier angeschlossen und der Monochromator auf 369 nm bei einer Spaltbreite von 1.400 mm eingestellt. Anschließend wurde der Sektor in den Strahlengang gebracht, die Optik über das Sektorsignal optimiert*) und schließlich eine Photographie des Oszillographenbildes des Sektorsignals angefertigt. Dann wurde der Sektor aus dem Strahlengang entfernt, die sechs Pegel der Zeitmeßgeräte eingestellt und der Triggerpegel des Oszillographen justiert. Nachdem die Hauptventile des Stoßrohres geschlossen worden waren, wurde nach einer letzten Kontrolle das Magnetventil am Hochdruckteil geöffnet und somit das Treibgas eingelassen. Dabei wurden die Zeitmeßgeräte auf Null

---

*) Bei einer Photomultipliervorspannung von 700 Volt wurde bei 369 nm ein Sektorsignal (= I_0) von ca. 4 Volt erhalten.

zurückgesetzt, der Trigger des Oszillographen erneut auf "Single Sweep" gesetzt und der Speicher des Oszillographen gelöscht (durch das Einschalten des Magnetventils werden alle Trigger ausgelöst).

Nach ca. 10 s war der Berstdruck der Membran erreicht , und eine Stoßwelle durchquerte den Niederdruckteil. Das Magnetventil wurde geschlossen, die Zeitmeßgeräte wurden abgelesen und das gespeicherte Oszillographenbild photographiert. Nach dem Ablassen des Überdrucks wurde das Rohr am Ende des Niederdruckteils und am Verbindungsflansch zwischen Niederdruck- und Hochdruckteil zur Entfernung der Membran und zur Reinigung geöffnet.

Zur Reinigung des Niederdruckteils wurde zuerst ein mit Chloroform angefeuchteter Lappen auf einer Bürste durch das Rohr geschoben. Die Reinigung wurde mit einem trockenen Lappen wiederholt und das Rohr anschließend mit Stickstoff ausgeblasen. Zum Schluß wurden die Stoßrohrfenster sorgfältig mit Chloroform gereinigt. Der Hochdruckteil wurde in ähnlicher Weise nach ca. jedem fünften Versuch gereinigt.

Dann wurde eine neue Membran zwischen Hochdruck und Niederdruckteil eingespannt und das Rohr durch Aufschrauben der Endplatte wieder verschlossen.

Nach mehrmaligem Spülen des Niederdruckteils mit Argon und anschließendem Evakuieren von Hoch- und Niederdruckteil zum Endvakuum war die Apparatur wieder einsatzbereit.

Zusammenfassung von apparativen und kinetischen Parametern der Thermolyse von 12:

- Anfangsdruck im Niederdruckteil: 88 - 152 Torr
- Druck hinter der einfallenden Welle: ca. 550 - 600 Torr
- Temperaturbereich: 560 - 750 K
- mittlere Geschwindigkeit der einfallenden Welle: 2.5 Mach
- Konzentration der Argon-Keton Mischungen: 0.02 - 0.05 mol%
- Zeitauflösung der optischen Anordnung: ca. 1μs
- Filter: Pyrex-Filter
- Treibgas: Stickstoff
- Membranen (Aluminium): 0.2 mm (p_4 *) $\simeq$ 4 atm)
  0.3 mm ($p_4 \simeq 6$ atm)
- Dämpfung der Stoßwelle: 1%/m

7.1.3 Auswertung der Thermolysen von 12

Um die photographisch festgehaltenen Oszillogramme besser auswerten zu können, wurden sie auf Millimeterpapier projeziert und die Konzentrations-Zeit-Kurven abgezeichnet. Zur Auswertung wurden folgende Definitionen benutzt:

I_o Ausgangsspannung des Photomultipliers vor der Reaktion (ermittelt aus dem Sektorsignal, s. Abb. 40

I_t Ausgangsspannung des Photomultipliers während der Reaktion. $I_t = I_o - I_s$, wobei I_s der Signalhöhe gemessen von der Grundlinie entspricht (Abb. 41)

---

*) p_4 entspricht dem Berstdruck der Membran.

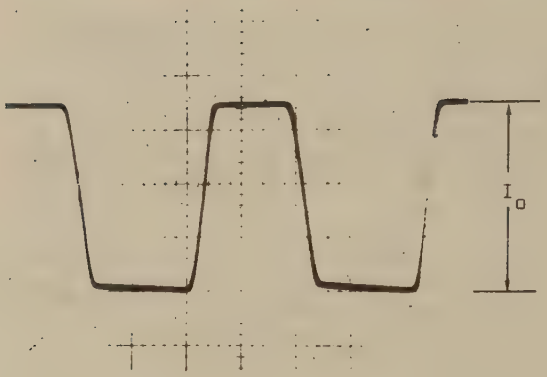


Abb. 40: Oszillographenaufnahme des Sektorsignales

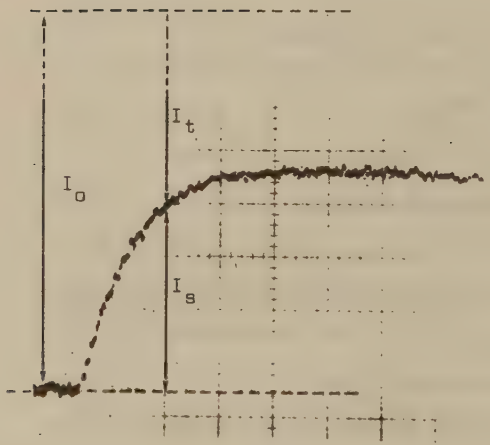


Abb. 41: Auswertung der Stoßrohrversuche

E_2 Extinktion hinter der einfallenden Welle

$$E_2 = - \lg \frac{I_t}{I_o}$$

Die Gase im Niederdruckteil werden durch die Stoßwelle komprimiert. Die Konzentration der reagierenden Teilchen erhöht sich damit um den Faktor ρ_2/ρ_1. Die Extinktion E_2

wurde deshalb durch ρ_2/ρ_1 dividiert und damit auf die Ausgangskonzentration ($[\underline{\underline{12}}]_{01}$) zurückgeführt.

$$E_1 = E_2 \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

Weil die Teilchen in der einfallenden Welle am Beobachter vorbeiströmen, entspricht die Zeitachse der Reaktion nicht der Laborzeitachse. Die Umformung der Zeitachse ergibt sich zu:

$$t = \frac{\rho_2}{\rho_1} t'$$

t' = am Oszillographen eingestellte Zeitbasis

t = Zeitbasis der Reaktion

Auf den auf Millimeterpapier projizierten Konzentrations-Zeit-Kurven wurde I_s ausgemessen, daraus über I_o der Wert von I_t ermittelt und schließlich E_2 errechnet. Für die SIMPLEX-Anpassungen wurden die Werte in der Form $E_1' = f(t)$ tabellarisch aufgelistet, wobei E_1' die reduzierte Extinktion ist:

$$E_1' = E_1/d$$

Die bei den einzelnen Läufen für $E_1' = f(t)$ erhaltenen Werte sind im Anhang 1 in den Tabellen ST 1 bis ST 31 zusammengefaßt.

7.1.4. Stoßwellenthermolyse von Benzocyclobuten (11)

Benzocyclobuten ist bei Raumtemperatur thermisch beständig. Es konnten deshalb Argon-Substanz-Mischungen für mehrere Versuche in einem 50-l-Kolben hergestellt werden. Dazu wurde zuerst wieder die entsprechendes Menge Benzocyclobuten eingespritzt und der sich einstellende Druck mit einem Absolutdruck-Meßgerät (Baratron, MKS 221 AHS-D-10) bestimmt. Dann wurde mit Argon auf Atmosphärendruck aufgefüllt, wobei dieser Einlaßdruck mit einem Quecksilbermanometer gemessen wurde. Der Gehalt der Mischungen an Benzocyclobuten errechnet sich dann nach:

$$\frac{p_{11} \cdot 100}{p_{Gesamt}} = \text{mol \% Benzocyclobuten}$$

Die Berechnung setzt die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes voraus, das aber auch für größere Moleküle bei Drücken, die nicht zu nahe dem Sättigungdampfdruck liegen, mit sehr guter Genauigkeit erfüllt ist*). Weil sich die Temperatur der Mischung und damit die Konzentration im Laufe eines Tages änderte, erwies sich eine Temperaturbestimmung der Argon-Substanz-Mischungen vor jedem Experiment als notwendig. Nach dem Einlassen der Argon-Substanz-Mischung in das Stoßrohr wurde der Einlaßdruck mit dem Quecksilbermanometer bestimmt. Die Konzentration der Mischung an Benzocyclobuten wurde dann berechnet nach:

---

*) s.a. 7.2.1.

$$[\underline{\underline{11}}]_{b_1} = \frac{n}{V} = \frac{p_{Einlaß} \cdot \text{mol \%}}{R \cdot T_{Mischung}}$$

Der Einlaßdruck der Mischungen variierte zwischen 190 und 280 Torr. Der Gehalt der Mischungen an Benzocyclobuten lag zwischen 0.1 und 0.2 % .

Die Durchführung der Stoßwellenthermolysen entspricht im wesentlichen der Beschreibung in 7.1.2. . Um den im Vergleich zur Thermolyse von $\underline{\underline{12}}$ etwas höheren Temperaturbereich zu erreichen, wurde als schnelleres Treibgas Helium benutzt. Um zu verhindern, daß sich mögliche Fehler in der Konzentrationsbestimmung der Thermolysemischungen auf die Ergebnisse auswirken, wurden mit allen Mischungen Stoßrohrversuche im gesamten Temperaturbereich durchgeführt (und nicht nur in einem Teil desselben). Mit einer Mischung im 50-l-Kolben konnten ca. 5 Versuche durchgeführt werden.

Zusammenfassung der Parameter der Thermolysen:

- Anfangsdruck im Niederdruckteil (Mittelwert) : 240 Torr
- Druck hinter der einfallenden Welle (Mittelwert) : 2000 Torr
- Temperaturbereich: 780 - 860 K
- mittlere Geschwindigk. der einfallenden Welle : 2.7 Mach
- mittlere Dämpfung der einfallenden Welle : 2 %/m
- Konzentration der Mischungen: 0.1 - 0.2 % an $\underline{\underline{11}}$
- Zeitauflösung der optischen Anordnung: 10 μs
- Filter : Pyrex-Filter im Analysenstrahl
- Treibgas: Helium, Membranen: 2 x 0.2 mm ($p_4 \simeq 8$ atm)

7.1.5 Auswertung der Thermolysen von 11

Die Berechnung der Endtemperatur hinter der einfallenden Welle wurde nach den in Abschnitt 2.2 vorgestellten Beziehungen für eine Stoßwelle in einem realen Gas vorgenommen. Da der Verlauf der Wärmekapazität für Benzocyclobuten experimentell nicht bekannt ist, wurden als Näherung die Wärmekapazitäten von o-Xylol benutzt[32]. Argon wurde als ideales Gas behandelt (c_p = 5/2 RT). Um den funktionalen Zusammenhang der Wärmekapazität mit der Temperatur zu erhalten, wurden die in Lit.[32] tabellierten 8 Werte der Wärmekapazität zwischen 298 und 900 K zur Lösung eines Polynoms zweiter Ordnung benutzt.

$$c_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$$

$$a_0 = -.92434 \text{ cal/K·mol}$$
$$a_1 = .12513 \text{ cal/K}^2\text{·mol}$$
$$a_2 = -5.0622\ 10^{-5} \text{ cal/K}^3\text{·mol}$$

Zur Ermittlung von $\Delta H = \int c_p dT$ wurde dieses Polynom numerisch zwischen T_1 und T_2 integriert. Die Beziehung für die Berechnung der Endtemperatur ist nicht geschlossen lösbar, weil T_2 auch für die Berechnung von ΔH benötigt wird*). Es wurde deshalb bei vorgegebenem T_1, u_1 und x_1 ein T_2 geschätzt und damit ΔH_i ($\Delta H_i = H_2 - H_1$) berechnet.

---

*) Bei der Anwendung der Gl. 4 (Abschnitt 2.2.) ist auf die Benutzung der richtigen (etwas ungewöhnlichen) Einheiten zu achten!

Durch das Einsetzen von T_1, u_1, x_1 und H_i in Gl. 4 wurde dann ein T_2' erhalten. Der Mittelwert aus T_2 und T_2' wurde als neues T_2 definiert und hiermit über ΔH_i ein neues T_2' errechnet usw.,bis der Unterschied zwischen T_2 und T_2' kleiner als 0.1 K war.
Anschließend wurde mit dem letzten T_2 das Dichteverhältnis ρ_2/ρ_1 nach Gl. 5 errechnet.

Durch diese Korrektur nahm die Temperatur in der einfallenden Welle um 3 - 4 K ab, das Dichteverhältnis nahm um ca. 2% zu (im Vergleich zu den entsprechenden Daten für eine Stoßwelle in einem idealen Gas).
Die Steigung der Geraden $\Delta H_{10,11} = f(1/T)$ änderte sich durch diese Korrektur jedoch um weniger als 1%.

Die Konzentration des o-Chinodimethans wurde bei 369 nm aus dem Transmissionssprung nach dem Passieren der einfallenden Stoßwelle berechnet (s. Abb. 11).

$$-\lg T = -\lg \frac{I_0 - I_s}{I_0} = \epsilon_{10} [\underline{\underline{10}}]_2 \, d$$

I_0, I_s s. Abb.41
d : Stoßrohrdurchmesser (8 cm)

Bezogen auf den Ausgangszustand "1" erhält man (s. 7.1.3)

$$[\underline{\underline{10}}]_1 = \frac{-\lg T}{\epsilon \cdot d} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

Die Gleichgewichtskonstante wurde dann errechnet nach,

$$K_{10,11} = \frac{[\underline{\underline{10}}]_1}{[\underline{\underline{11}}]_{o,1} - [\underline{\underline{10}}]_1}$$

wobei $[\underline{\underline{11}}]_{o,1}$ die Anfangskonzentration des Benzocyclobutens ist.

Die wichtigsten Grundlagen der Auswertung sind in der Tab.22 zusammengefaßt , wobei ein Extinktionskoeffizient des o-Chinodimethans von $\epsilon_{10} = 1900$ zugrunde gelegt wurde (s. Abb. 10).

$T_2/^oC$	ρ_2/ρ_1	$[\underline{\underline{11}}]_{o,1} \cdot 10^5$/mol l^{-1}	$E_1 \cdot 10^3$	$[\underline{\underline{10}}]_1 \cdot 10^7$/mol l^{-1}	$K_{10,11}$
509.3	2.6773	1.232	4.03	2.65	2.20
515.9	2.6803	1.097	3.90	2.57	2.40
516.8	2.6902	1.120	4.21	2.77	2.54
531.2	2.7095	1.055	4.57	3.01	2.94
533.3	2.7140	1.083	4.81	3.22	3.05
539.9	2.7268	1.133	5.41	3.59	3.24
543.4	2.7311	1.047	5.17	3.40	3.36
545.0	2.7222	0.987	5.01	3.30	3.46
549.9	2.7295	0.977	5.13	3.37	3.58
563.6	2.7554	0.985	5.67	3.73	3.94
566.4	2.7664	1.034	6.16	4.05	4.10
569.8	2.7625	0.979	6.17	4.06	4.33
575.9	2.7725	0.975	6.75	4.44	4.77
581.3	2.7780	0.980	6.89	4.53	4.85
581.4	2.7864	0.984	6.86	4.51	4.81

Tab.22: Grundlagen der Gleichgewichtsmessungen $\underline{\underline{11}} \rightleftharpoons \underline{\underline{10}}$

7.1.6. Stoßwellenthermolyse der Diazaverbindung 20

Die Diazaverbindung 20 ist bei Raumtemperatur ein Feststoff und besitzt somit einen sehr kleinen Dampfdruck ($\leq 2 \cdot 10^{-2}$ Torr). Da die Versuche zudem im Winter durchgeführt wurden (Raumtemperatur ca. 16-17°C), gelang es zunächst nicht, größere Mengen der Diazaverbindung in die Gasphase zu bringen. Um den Dampfdruck des Substrates zu steigern, wurde zum einen der Stahlträger, auf dem das Stoßrohr befestigt war, mit zwei 1000 Watt Heizbändern auf ca. 45°C und zum anderen der gesammte Raum mit ca. 12-15 Heizlüftern a. 2000 Watt auf ca. 35°C aufgeheizt*). Der Dampfdruck des Substrates konnte so auf ca. $8 \cdot 10^{-2}$ Torr gesteigert werden.
Zur Herstellung der Argon-Substanz-Mischungen wurden zwei Methoden benutzt.
Zum einen wurden ca. 10 prozentige Lösungen von 20 in Pentan in den 50-l-Kolben eingespritzt und dann mit Argon aufgefüllt. Eine genaue Konzentrationsbestimmung war so nicht möglich. Zum anderen wurde die Pentanlösung in einen 1-l-Kolben gebracht und dann auf -40°C gekühlt. Das Pentan wurde dann abgepumpt, die Diazaverbindung verteilte sich dabei auf die Wände des Kolbens. Anschließend wurde die Mischapparatur evakuiert, der 1-l-Kolben jetzt mit warmem Wasser (45°C) geheizt und die Diazaverbindung in den 10-l-Mischkolben

---

*) Ich danke den Mitarbeitern des Lehrstuhl für ihre "Heizlüftersammelaktion"

sublimiert.

Die Stoßwellenthermolysen (Ablauf wie in 7.1.2. beschrieben) verliefen jedoch negativ. Im Temperaturbereich zwischen 650 und 800 K konnte zwischen 380 und 440 nm kein irgendwie geartetes Signal erhalten werden.

7.1.7. Stoßwellenthermolyse des Bicyclus 22

Die Synthese der Verbindung erfolgte in der in Lit.[67] beschriebenen Weise.

Die Argon-Substanz-Mischungen wurden im 10-l-Kolben hergestellt, wobei die Konzentration an 22 aus der Druckmessung abgeleitet wurde. Der Ablauf des Thermolyseexperiments entsprach im wesentlichen der Beschreibung in Abschnitt 7.1.2..

Bei Temperaturen von 560 bis 700 K und Wellenlängen zwischen 310 und 440 nm gelang es nicht,ein Intermediärprodukt nachzuweisen.

Außerdem wurde die Reaktionsmischung vor und nach der Thermolyse gaschromatographisch analysiert. Vor der Thermolyse wurde mit einer gasdichten 500 µl Spritze über die Einspritzmembrane des 10-l-Mischkolbens eine Gasprobe entnommen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in das Stoßrohr eingelassen und der Mischkolben wieder evakuiert. Nach dem Stoßwellenexperiment wurde der Mischkolben wieder vorsichtig (Überdruck im Stoßrohr !) mit dem thermolysierten Gasge-

misch gefüllt und anschließend mit einer gasdichten 2ml-Spritze eine zweite Gasprobe entnommen und analysiert. Außerdem wurde bei einer Anzahl von Versuchen die gesamte Thermolysemischung nach dem Versuch langsam (~20 Minuten) durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle gezogen. Die ausgefrorenen Produkte wurden anschließend umkondensiert und analysiert. Auf diese Weise konnten ca. 40 - 50% der Thermolyseprodukte aus dem Gasgemisch (mit Treibgas ca. 50 l) zurückgewonnen werden.

Die Analyse erfolgte auf einer Squalan K 40 Glaskapillarsäule bei $T_s = 60^{\circ}C$. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf einen Versuch mit $T_2 = 560$ K und $T_5 = 885$ K. Die quantitative Auswertung erfolgte mit dem Integrator: Minigrator (Spectra Physics).

Retentionszeiten	<u>16</u>:	260 s	(68.5%)
	<u>25</u>:	450 s	(8.3%)
	<u>17</u>:	640 s	(23.2%)

7.2. Allgemeine Versuchsbeschreibung für Abfangreaktionen in der Gasphase

Die Abfangreaktionen (bzw. die Reaktionen mit höheren Stoßpartnerkonzentrationen) wurden in der bereits in 3.2.1 beschriebenen modifizierten Thermolyseapparatur durchgeführt.

Zu Beginn des Versuches wurde die Thermolyseapparatur und die Mischapparatur auf Endvakuum ($\sim 10^{-3}$ Torr) evakuiert. Anschließend wurden die Hähne des Mischkreuzes (s. 2.1.) geschlossen und 3 - 6 μl der zu untersuchenden Substanz über ein Septum in den Mischkolben (2, 4, 10, 20 oder 50 l) eingespritzt. Der sich einstellende Druck wurde mit einen Absolutdruckmeßgerät (Baratron, Meßbereich bis 1 bzw. 10 bzw. 1000 Torr) bestimmt. Jetzt wurde eine ähnliche Menge eines geeigneten Standards (Toluol, Xylol, etc.) zugespritzt und auch dieser Druck gemessen. Dann wurden die jeweils benutzten Abfänger (bzw. Stoßpartner) über die Quecksilberüberdruckventile eingelassen (bzw. mit einer geeigneten gasdichten Spritze über das Septum eingespritzt) und dieser Druck als Anfangsgesamtdruck notiert. Die anschließende Durchmischung der Gase (~10 Minuten) wurde mit einem Rührstab unterstützt. Dann wurde das Gasgemisch in die Thermolyseapparatur eingelassen, wobei als Nullzeit der Reaktion die Zeit notiert wurde, bei der der Druck in der Mischapparatur auf die Hälfte abgesunken war. Nach weiteren 45 Sekunden wurde der Haupthahn der Thermolyseapparatur geschlossen und der zu diesem Zeitpunkt eingestellte

Druck als Enddruck notiert.

Die Anfangskonzentrationen der Substrate in der Thermolyseapparatur wurden aus dem Druck im Mischkolben über das ideale Gasgesetz und den Expansionsfaktor (= Anfangsgesamtdruck/ Enddruck) errechnet. Auch die Drücke der als Abfänger bzw. als Stoßpartner eingesetzten Gase wurden auf diese Weise in Konzentrationen umgerechnet. Abschätzungen zeigen, daß auch bei hohen Drücken organischer Substanzen das ideale Gasgesetz in sehr guter Näherung erfüllt ist*).

Zur Analyse der Reaktionsmischung wurde in regelmäßigen Zeitabständen eine Probeschleife über ein Puffervolumen gefüllt und diese Gasprobe gaschromatographisch analysiert. Die Analyse erfolgte auf einem Perkin-Elmer F 22 Gaschromatographen, als Integrator wurde der Minigrator (Spectra Physics) benutzt. Das jeweils benutzte Säulenmaterial bzw. die Temperatur des Abnahmesystems und der Verbindungsleitung zum GC-System (T_Z) sowie die Injektor-(T_I), Säulen-(T_S) und Detektortemperatur (T_D) ist bei den im einzelnen beschriebenen Versuchen angegeben.
Die für die kinetischen Untersuchungen eingesetzten Substanzen hatten eine GC-mäßig bestimmte Reinheit >99%.

---

*) Die Abweichung vom idealen Gasgesetz kann mit einem Virialansatz errechnet werden (s. z.B. Lit[89]), wo auch die Umrechnung der in den Standardwerken tab. van der Waals- in die Virialkonstanten abgeleitet wird). Bei einem Druck von 500 Torr Butadien findet man eine Abweichung vom idealen Gasgesetz von nur 0.5%, die innerhalb der Fehlerbreite der Druckmessung liegt.

7.2. Versuche zur Energiemulde des 2,3-Dimethylen-cyclohexadiyls (15)

7.2.1. Thermolyse des 2,3-Dimethylen[2.2.0]hexans (22) unter Butadien

Die Synthese von 22 erfolgte in enger Anlehnung an Lit.[67].

Präparative Trennbedingungen:

Säule: TCEP (10 %) auf Chromosorb P (60 - 80 Mesh), Glassäule. $T_I = 60^{\circ}C$, $T_S = 45^{\circ}C$, $T_D = 60^{\circ}C$.

Retentionszeit (RZ): 300 s.

Da bereits Vorversuche zeigten, daß das Diradikal (15) sehr schnell mit Sauerstoff reagiert, wurde in Abwandlung von 7.2. zur Entfernung von Sauerstoffresten im Butadien folgendermaßen vorgegangen. Zu Beginn des Versuches wurde der 50-l-Kolben mit einer Atmosphäre Butadien gefüllt. Anschließend wurde dieses Butadien in einen 1-l-Kolben, der unter dem Mischkreuz angebracht war und mit Aceton-Trockeneis gekühlt wurde, einkondensiert. Der 50-l-Kolben wurde anschließend auf Endvakuum evakuiert, wobei auch der Hahn zum 1-l-Kolben kurz geöffnet wurde, um die Gase über dem kondensierten Butadien abzusaugen. Dann wurde die Kühlung entfernt, das Butadien unter Rühren vorsichtig mit einem Fön erwärmt, in den 50-l-Kolben expandiert und anschließend noch einmal in den 1-l-Kolben zurückkondensiert. Der 50-l-Kolben wurde wieder auf Endvakuum evakuiert und dann ca. 4 µl 22 und ebenfalls ca. 4 µl Standard (Std., p-Xylol) über das Septum eingespritzt,

wobei die sich jeweils einstellenden Drücke notiert wurden. Jetzt wurde der 50-l-Kolben mit dem zweimal umkondensierten Butadien aus dem 1-l-Kolben bis zum gewünschten Druck gefüllt.

ACHTUNG: Beim Absaugen größerer Mengen giftiger oder übelriechender Substanzen ist besonderes Augenmerk auf die Dichtheit des Sekundärkreises der Vakuumpumpe ("Auspuffkreis") und auf Dichtheit der Auspuffleitung zu achten! (Der Sekundärkreis von Vakuumpumpen neigt zu Undichtigkeiten.)

GC-Bedingungen der Thermolyse:

-Säule: Carbowax 20 M Glaskapillarsäule (40 m)

$T_Z = 60^oC$, $T_I = 60^oC$, $T_S = 60\ ^oC$, $T_D = 100^oC$.

-Analysebedingungen: 7 Minuten isotherm, dann Aufheizen auf 120^oC (35^oC/min)

-Retentionszeiten:

16:	170 s	28:	610 s
22:	220 s	29:	630 s
17:	340 s	27:	820 s

-Standard : p-Xylol (RZ = 300 s)

Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten k_{Mon}/k_{Ad} wurde nach einem Zeitgesetz für eine Parallelreaktion erster Ordnung ermittelt (s. 3.2.2.).

Die Abnahme von 22 wurde gegen Standard verfolgt. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{22} wurden zur Ermittlung der Aktivierungsparameter des thermischen Zerfalls von 22 be-

nutzt, nachdem sichergestellt war, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von 22 durch Butadien nicht beeinflußt wird. So wurde(z.B.) bei 80.16°C mit Pentan als Stoßpartner (1 Torr) k_{22} zu $9.54 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} erhaltenen, während sich aus der Arrheniusgleichung (s. 3.2.2) ein Wert von $9.63 \cdot 10^{-4}$ errechnet. Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung.

In einem weiteren Versuch wurden auch die Reaktionsprodukte (16 und 17) mit Butadien thermolysiert. Unter den Konzentrationsbedingungen der kinetischen Analyse konnte nach 15 Stunden bei 80°C kein Umsatz festgestellt werden.

In einem weiteren Versuch wurde eine Pentanlösung von 22 bei 80°C und einem Gesamtdruck von $8 \cdot 10^{-2}$ Torr thermolysiert, wobei 16, 17 und 26 in einer Ausbeute von ca. 37.2%, 62% bzw. 0.8 % erhalten wurden.

Die Ergebnisse der einzelnen Thermolysen sind im Anhang II in den Tab. BUT 1 - 13 zusammengefasst*) .

Die Struktur der Abfangprodukte (27, 28, 29) wurde anhand der NMR-Spektren abgesichert, wobei die Synthese ausgehend von der Diazaverbindung und Butadien in Lösung erfolgte (s. Lit.[60]).

---

*) Das Verhältnis von 16 und 17 ist bei einigen Läufen verfälscht, weil es zunächst nicht gelang, 17 durch präparative Gaschromatographie vollständig von 22 zu trennen. Dieser Effekt hat keine Auswirkungen auf die erhaltenen Ergebnisse.

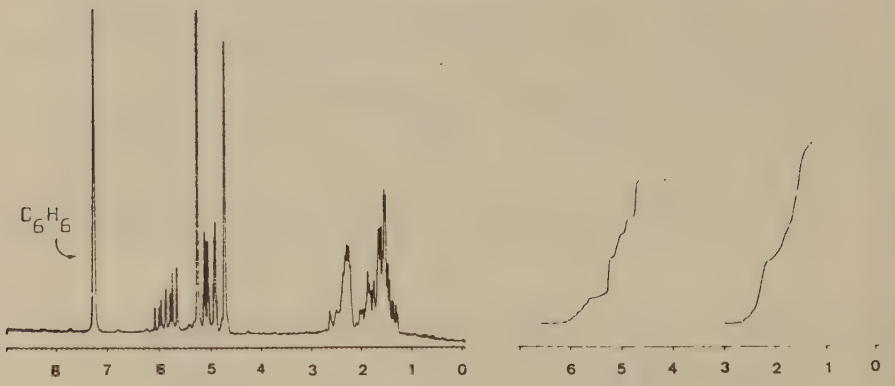


Abb. 42: NMR-Spektrum von 28 (CCl_4, C_6H_6, 80 MHz)

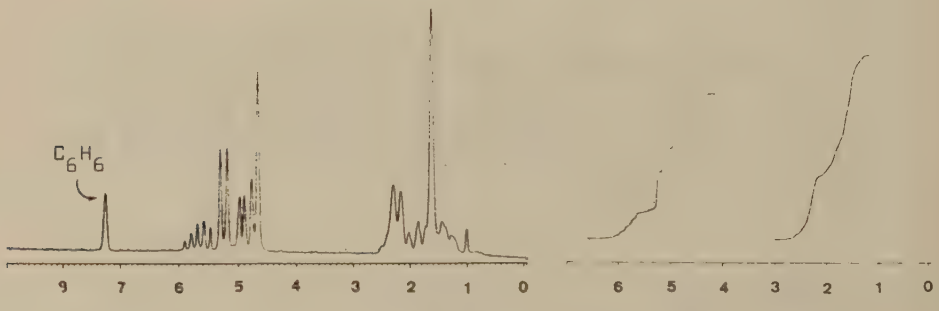


Abb. 43: NMR-Spektrum von 29 (CCl_4, C_6H_6, 80 MHz)

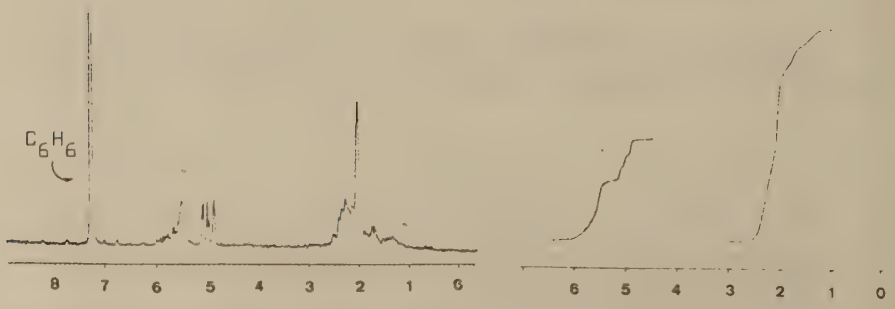


Abb. 44: NMR-Spektrum von 27 (CCl_4, C_6H_6, 80 MHz)

Die Abfangprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt.

Säule: QF 1 (20 %), 3 m, 100 ml He/Minute

$T_I = 140^oC$, $T_S = 120^oC$, $T_D = 140^oC$.

Retentionszeiten: 27: 1200 s 29: 840 s

28: 720 s

Die Verbindung 27 erwies sich als katalyse- und polymerisationsempfindlich.

Die Abb. 42, 43 und 44 zeigen die erhaltenen NMR-Spektren.

7.2.2. Gasphasenthermolyse des 2,3-Dimethylen-bicyclo[2.2.0]hexans (22) unter Sauerstoff

Die Thermolyse erfolgte nach dem unter 7.2. beschriebenen Verfahren. Als Stoßpartner wurde zunächst Argon, dann SF_6 eingestzt. SF_6 (2.8, Linde) wurde durch langsames Durchströmen einer Oxisorb-Patrone (Messer-Grießheim) weitgehend von Sauerstoffresten befreit. Sauerstoff wurde in Form von synthetischer Luft eingesetzt. Der Sauerstoffgehalt der benutzten Charge (Messer-Grießheim gibt nur einen ungefähren Gehalt an: 20 -21% O_2) wurde gaschromatographisch gegen Außenluft als Standard (20.946% O_2 [90]) ermittelt.

GC-Bedingungen (Perkin-Elmer 3920 mit WLD):

Säule: Molekularsieb 5A, 4m, 30 ml He/min, T_S = 100°C

Retentionszeiten: N_2: 120 s O_2: 190 s

Analyse: 20.76 % O_2

GC-Bedingungen der Gasphasenthermolyse:

Säule: Squalan Glaskapillarsäule (20 m)

T_Z = 60°C, T_I = 60°C, T_S = 60°C, T_D = 100°C.

Analysenbedingungen: 8 Minuten isotherm, dann Aufheizen auf 100°C (35°C/min)

Standard(Std): Toluol

Retentionszeiten:				
16:	125 s	30:	840 s
22:	220 s	31:	940 s
17:	370 s	Std:	150 s

Die Auswertung erfolgte über eine SIMPLEX-Anpassung (s.3.2.2.).
Die Abreaktion von 22 wurde gegen Standard verfolgt.
Die Geschwindigkeitskonstante k_{22} ändert sich durch die Sauerstoffzugabe nicht. So wird in Pentan eine Geschwindigkeitskonstante von $9.54 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ bei 80.16°C gefunden, während dieser Wert unter 760 Torr N_2/O_2 zu $9.45 \cdot 10^{-4}$ s^{-1} bestimmt wurde.
Bei dieser Sauerstoffkonzentration wird außerdem die Bildung von 16 und 17 vollständig unterdrückt.
Die aus diesen Versuchen gewonnene Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{22} (E_a = (26.1 ± 0.2) kcal/mol, $A = (1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{13}$ s^{-1}, 95% Konfidenzintervall) stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der unter 3.2.1. beschriebenen ki-

netischen Analyse überein.

Durch einen Blindversuch wurde auch sichergestellt, daß die Umlagerungsprodukte 16 und 17 unter den kinetischen Bedingungen gegen Sauerstoff stabil sind.

Eine Analyse des bei diesen Versuchen erhaltenen Verhältnisses von 16 und 17 zeigt, daß die beiden Umlagerungsprodukte in einem temperaturunabhängigen Verhältnis von 29 : 71 gebildet werden.

Der zeitabhängige Verlauf der Konzentrationen der Reaktionspartner ist im Anhang III (Tab. PER 1 - 9) aufgelistet.

7.2.3. Reaktion des o-Chinodimethans (10) mit Sauerstoff

Die Synthese von Benzocyclobuten (11) wurde bereits in der Diplomarbeit beschrieben[21].

Bedingungen der präparativen Trennung:

Säule: Apiezon L (20%), 5,5 m

$T_I = 160^oC$, $T_S = 155^oC$, $T_D = 160^oC$.

Retentionszeit: 600 s.

Die Durchführung der Thermolysen erfolgte wie bereits unter 7.2. beschrieben. Weil Sauerstoffkonzentrationen von ca. 10^{-3} mol/l notwendig waren, wurde der 50-l-Mischkolben benutzt.

GC-Bedingungen der Gasphasenthermolyse:

Säule: Squalan Glaskapillarsäule (20 m)

$T_Z = 100^oC$, $T_I = 100^oC$, $T_S = 40^oC$, $T_D = 130^oC$.

Analysenbedingungen: 12 Minuten isotherm, dann Aufheizen (35^oC/min) auf 100^oC.

Retentionszeiten: 11: 700 s 37: 900 s .

Std: 210 s

Standard: Toluol

Das Peroxid ist unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil. Zur Aufklärung der Reaktionsprodukte wurde die Thermolyse in der Gasphase präparativ durchgeführt, wozu eine Thermolyseapparatur mit einem 100-l-Kolben benutzt wurde. Dazu wurden 150μl Benzocyclobuten unter 760 Torr N_2/O_2 zwei Stunden bei 240^oC thermolysiert. Anschließend wurde das Produktgemisch langsam durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle gezogen. Nach ca. einer Stunde wurde der flüssige Stickstoff entfernt und noch ca. 10 Minuten unter weiterem Pumpen mit Aceton/Trockeneis gekühlt, um einkondensierten Sauerstoff zu entfernen. Dann wurde das Produktgemisch aus der Falle in einen Kühlfinger kondensiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Als Hauptreaktionsprodukte des Peroxids wurden o-Phthalaldehyd und Salicylaldehyd identifiziert.

Die Auswertung der kinetischen Messungen erfolgte wie in 3.2.4 beschrieben. Die erhaltenen Aktivierungsparameter der Reaktion 10 + $O_2 \longrightarrow$ sind relativ sensitiv gegenüber

kleinen Variationen der zugrundegelegten Parameter für

$\underline{\underline{11}} \rightleftharpoons \underline{\underline{10}}$.

Die zeitabhängige Konzentration an Benzocyclobuten ist im Anhang IV (Tab. PER_{10} 1 bis 7) aufgelistet.

In einer ganzen Serie von unerfreulichen Versuchen wurde außerdem versucht, die Produkte des thermischen Zerfalls von $\underline{\underline{37}}$ aufzuklären. Sowohl bei der Flash-Thermolyse als auch bei der Thermolyse von 0.1 prozentigen Lösungen in Benzol im Autoklaven wurden hauptsächlich höhermolekulare Produkte (>90%) gebildet. Benzocyclobuten wurde nur in Spuren beobachtet.

In einer Serie von Versuchen (Flash-Thermolyse) wurde in ca. 10%-Ausbeute eine Substanz gebildet, deren NMR-Spektrum auf die Bildung des aus dem Peroxid ableitbaren Diepoxid deutete (GC: Squalan Glaskapillarsäule (40 m), T_S = 100°C, RZ = 370 s). Die Versuche erwiesen sich jedoch als nicht reproduzierbar.

Bei der Thermolyse des Peroxids in sorgfältig entgastem Benzol im Teflonautoklaven (220°C, 45 Minuten) wurde in sehr schlecht reproduzierbarer Ausbeute eine Substanz mit ähnlicher Retentionszeit erhalten, die NMR-spektroskopisch nur Signale im aromatischen Bereich zeigte. Die Substanz erwies sich außerdem als sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff und Spuren von Säure (Eintrübung der Lösung, Rotfärbung). Wurde die Thermolyse unter basischen Bedingungen durchgeführt (Tefloneinsatz mit NH_3-Lösung gespült, dann im Trockenschrank getrocknet, oder

Zusatz von Spuren Triethylamin bei der Thermolyse des Peroxids), so wurde eine intensiv rotgefärbte Lösung erhalten, die keine GC-mäßig nachweisbaren Produkte enthielt.

7.3. Versuche zur C_8H_{10}-Hyperfläche

7.3.1. Gasphasenthermolyse des 1,2,6,7-Octatetraens (23)

Die Synthese von 23 erfolgte in Anlehnung an Lit.[67].

GC-Bedingungen der präparativen Trennung:

Säule: TCEP (20%) auf Chromosorb P (60/80 Mesh), Glas

$T_I = 60^oC$, $T_S = 45^oC$, $T_D = 70^oC$.

Retentionszeit von 23: 720 s

Die Kinetik wurde in der in 7.2. beschriebenen Weise mit Methylbutan als Stoßpartner durchgeführt. Dazu wurden nach dem Einspritzen von 23 und dem Standard (Toluol) 800µl entgastes Methylbutan in den 4-l-Mischkolben eingespritzt, wodurch sich ein Enddruck von ca. 7 Torr einstellte.

GC-Bedingungen der Thermolyse:

Säule: Squalan Glaskapillarsäule (20 m)

$T_Z = 60^oC$, $T_I = 80^oC$, $T_S = 60^oC$, $T_D = 130^oC$.

Analysebedingungen: isotherm

Standard: Toluol

Retentionszeiten:				
	17:	120 s	16:	370 s
	23:	245 s	Std:	140 s
	26:	230 s		

Die zeitabhängigen Konzentrationen von Edukt und Produkten sind im Anhang V (Tab. AK 1 - 9) aufgelistet.

Das druckabhängige Verhältnis der Produkte 16, 17 und 26 wurde mit SF_6 als Stoßpartner untersucht. Die Versuche bis 150 Torr wurden mit dem 4-l-Mischkolben durchgeführt, für höhere Drücke wurde der 50-l-Kolben benutzt. Es traten zuerst Schwierigkeiten auf, das Verhältnis der Umlagerungsprodukte bei Drücken >200 Torr zu bestimmen, weil es zunächst nicht gelang, den Restsauerstoffgehalt aus dem SF_6 vollständig zu entfernen. Reproduzierbare Ergebnisse wurden erhalten, nachdem zwei OXISORB-Patronen in Serienschaltung in die Zuleitung eingebaut worden waren. Außerdem wurde mit einer sehr kleinen Einlaßgeschwindigkeit an SF_6 gearbeitet (Füllzeit des 50-l-Kolbens ~20 Minuten). Die Patronen wurden nach 4 - 5 Versuchen ausgewechselt.

7.3.2. Thermolyse des Divinylcyclobutens (26)

7.3.2.1. Darstellung von 26

Divinylcyclobuten (26) wurde durch Gasphasenthermolyse von 23 bei niedrigem Druck erhalten. Die Darstellung erfolgte mit der am Lehrstuhl vorhandenen präparativen Apparatur (mit 100-l-Kolben) bei einer Temperatur von 130°C. Vor jeder Thermolyse wurde auf ca. 10^{-3} Torr evakuiert. Dann wurden 150 µl 23 über das Gewein in den Reaktionskolben eingespritzt und

5 Stunden (8 Halbwertszeiten) thermolysiert. Anschließend wurden die Reaktionsprodukte in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten 2-l-Kolben einkondensiert (~25 Minuten), wobei der Druckabfall mit einem Druckmeßgerät und angeschlossenem Schreiber verfogt wurde.
Der Hahn zwischen Kondensierkolben und Apparatur wurde dann geschlossen und die Substanz in ein Vorlageröhrchen (1 ml) umkondensiert.

-Ausbeute: 95 % (bezogen auf eingesetztes 23)

- mittlere Produktverteilung:

16: 61% 17: 29% 26: 10% .

Das Produktgemisch wurde gaschromatographisch aufgetrennt:

Säule: TCEP (20 %) auf Kieselgur, 5 m (Glas), 100 ml He/Min.
T_I = 80°C, T_S = 80°C, T_D = 100°C .

Retentionszeiten: 16: 200 s 17: 600 s
26: 360 s

7.3.2.1. Zerfallskinetik von 26

Die Thermolyse von 26 wurde in der in 7.2. beschriebenen Weise durchgeführt, wobei als Stoßpartner Methylbutan (250 µl, Enddruck 2.5 Torr) diente.

GC-Bedingungen der Thermolyse:

Säule: Squalan Glaskapillarsäule (20 m)

$T_Z = 60^oC$, $T_I = 80^oC$, $T_S = 50^oC$, $T_D = 130^oC$.

Analysebedingungen: isotherm

Standard: Toluol

Retentionszeiten: 16: 130 s 17: 480 s

26: 280 s Std: 150 s

Bei jeder Temperatur wurde die Geschwindigkeitskonstante k_{26} ermittelt und diese dann über den Mittelwert des Verhältnisses von 16/17 in die beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{26,16}$ und $k_{26,17}$ aufgespalten.

Bei der höchsten Reaktionstemperatur (205.91°C) wird schon die Umlagerung 16 ⇌ 17 spürbar. Das führt zu einem Trend im Verhältnis von 16 : 17 (3.31 bei 140 s, 3.04 bei 2190 s). Bei dieser Temperatur wurde deshalb das Verhältnis 16 : 17 durch lineare Extrapolation auf die Reaktionszeit t = 0 durch Ausgleichsrechnung ermittelt.

Die zeitabhängigen Konzentrationen von Edukt und Produkten sind im Anhang VI (Tab. VC 1 - 7) aufgelistet.

7.3.3. Thermolyse des 1,2,6,7-Octatetraens (23) unter Sauerstoff

Die Thermolyse wurde nach dem in 7.2. beschriebenen Verfahren bei 127°C durchgeführt, wobei als Stoßpartner SF_6 und der Sauerstoff wieder in Form von synthetischer Luft eingesetzt wurde. Die mittlere Konzentration an 23 (Anfangskonzentration) betrug $1.5 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Sauerstoff wurde in einem ca. 25fachen Überschuß eingesetzt.
Aus der Auftragung der Summe der Umlagerungsprodukte 16 und 17 gegen die Umsatzvariable wurde k_{16+17} und aus der Differenz $k_{23} - k_{16+17}$ die Geschwindigkeitskonstante k_{30+31} ermittelt nach:

$$[16 + 17] = [16 + 17]_0 + \frac{k_{16+17}\,[23]_0}{k_{23}} \cdot \left(1 - e^{-kt}\right)$$

$$k_{30+31} = k_{23} - k_{16+17}$$

Das Verhältnis U/A ergibt sich dann als Quotient von k_{16+17} und k_{30+31}.

Durch Blindversuche wurde sichergestellt, daß einerseits die Zerfallsgeschwindigkeit von 23 durch die Sauerstoffzumischung nicht beeinflußt wird und daß andererseits die Produkte unter den Reaktionsbedingungen gegen Sauerstoff stabil sind.

GC-Bedingungen der Analyse:

Säule: Squalan Glaskapillarsäule (20 m)

$T_Z = 80^oC$, $T_I = 80^oC$, $T_S = 60^oC$, $T_D = 130^oC$.

Analysenbedingungen: 8 Minuten isotherm, dann Aufheizen (35^oC/Min.) auf 100^oC.

Standard: Toluol

Retentionszeiten:				
	16:	125 s	30:	840 s
	23:	245 s	31:	940 s
	17:	370 s	Std:	150 s

Die zeitabhängigen Konzentrationen von Edukten und Produkten sind im Anhang VII (Tab. CA 1 - 7) aufgelistet.

7.4. Versuche zum 2-Methylen-1,4-cyclohexadiyl (15)

7.4.1. Abfangversuche in der Gasphase

Die Synthese von 44 und 47 erfolgte in Anlehnung an Lit.[84].

GC-Bedingungen der präparativen Trennung:

Säule: Apiezon L (10%), 6 m, 80 ml He/Min.

T_I = 100°C, T_S = 80°C, T_D = 100°C.

Retentionszeiten: 44: 360 s 47: 600s

Die Abfangversuche wurden wie unter 7.2. beschrieben bei einem Gesamtdruck von 600 Torr durchgeführt. Weder bei der Thermolyse von 44 noch bei der entsprechenden Thermolyse von 47 bewirkte die Zumischung von Sauerstoff eine Reaktionsverzweigung. Bei höheren Reaktionstemperaturen (>180°C) und hohen Sauerstoffkonzentrationen wurde lediglich beobachtet, daß die Flächensumme von Produkten und Edukten bei langer Reaktionszeit langsam abnahm (wahrscheinlich ist 46 bei langen Reaktionszeiten gegen Sauerstoff nicht vollständig stabil). Neue Produkte wurden aber nicht beobachtet.

GC-Bedingungen der Thermolyse von 47:

Säule: Squalan Glaskapillarsäule (20 m)

T_Z = 80°C, T_I = 80°C, T_S = 35°C, T_D = 100°C.

Standard: Cycloheptan

Retentionszeiten: 46: 130 s 47: 220 s

44: 160 s Std: 280 s

Die erhaltenen zeitabhängigen Konzentrationen von Edukt und Produkten sind im Anhang VIII (Tab. SP 1 - 9) aufgelistet.

7.4.2. Abfangversuche mit SO_2 in Lösung

7.4.2.1. Darstellung der Sulfone 48 und 49

200 µl des Allens 44 wurden in eine 50 ml Ampulle gebracht und 10 ml Benzol (p.A., Baker) zugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur mit SO_2 gesättigt (~5 Min.). Anschließend wurde weitere 20 ml entgastes Benzol (Argonspülung) zugegeben, die Ampulle zugeschmolzen und 5 Stunden bei 160°C thermolysiert. Die Ampulle wurde dann im Eisbad abgekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Es verblieb als Rückstand ein gelbes Öl, das die beiden Sulfone 48 und 49 enthielt.

Ausbeute: ~180 mg (= 70% d.Th.)

Die beiden Sulfone können durch Plattenchromatographie (Kieselgel 60 G, Merck) nur angetrennt werden (n-Hexan-THF, 35:15). Der Nachweis der Sulfone erfolgte dabei durch Entwickeln in einer Jodkammer.

Eine Vorreinigung des Rohproduktes ist durch Kurzwegdestillation im Ölpumpenvakuum möglich. (Badtemperatur für 49: 70 - 90°C, für 48: 90 - 110°C).

Die Auftrennung des Produktgemisches erfolgte durch HPLC.

Geräte: -Pumpe: Waters 6000 A -RI Detektor

-Einspritzsystem: Waters, U6K

Präparative Bedingungen:

Säule: Polygosil 60 S (7.7 x 280 mm)

Eluat: n-Hexan + 0.5% Ethanol (p.A., Merck)

7 ml/Min.

Retentionszeiten: 49: 12 Min. 48: 14 Min.

Analytische Bedingungen:

Säule: Si 100 (5μ) (3.1 x 250 mm)

Eluat: n-Hexan + 0.5% Ethanol (p.A., Merck),

1.7 ml/Min.

Retentionszeiten: 49: 14 Min. 48: 16 Min.

Nach der HPLC-Reinigung erhält man farblose Öle, wobei 48 im Tiefkühlschrank kristallisiert.

Das Sulfon 49 wurde auch ausgehend vom Trien 46 erhalten.

200 μl des Triens 46 (erhalten durch Flow-Thermolyse von 44, 500°C) wurden in 5 ml mit SO_2 gesättigtem Benzol gelöst und 5 Stunden bei 155°C thermolysiert. Anschließend wurde die Ampulle im Eisbad abgekühlt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und 49 durch Kurzwegdestillation gereinigt.

Ausbeute: ~170 mg (= 66% d.Th.)

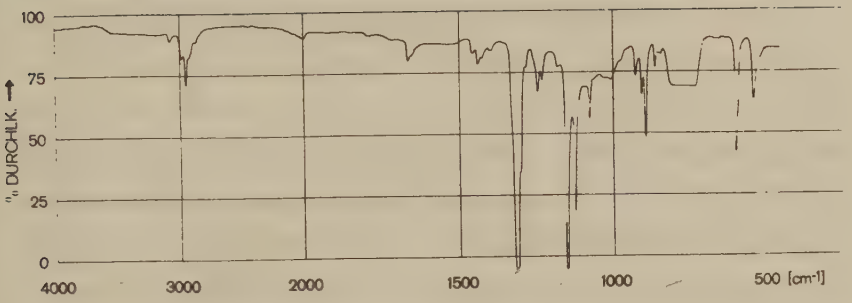


Abb. 46: IR-Spektrum des Sulfons 48 (CCl_4)

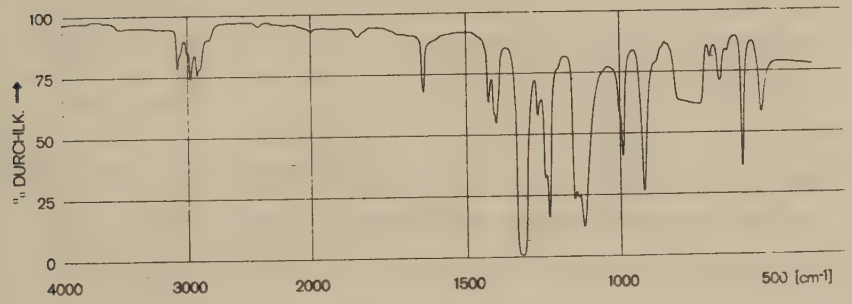


Abb. 47: IR-Spektrum des Sulfons 49 (CCl_4)

Die Sulfone wurden spektroskopisch charakterisiert (NMR s. 5.2*)). Das IR-Spektrum zeigt die typischen Streckschwingungen der SO_2-Gruppe bei 1130 cm^{-1} ($\nu_{sym}(SO_2)$) und 1350 cm^{-1} ($\nu_{asym}(SO_2)$).

---

*) Die Strukturzuordnung im Falle des überbrückten Sulfons 48 wird auch durch das sehr ähnliche NMR-Spektrum (z.B. Aufspaltung der exo-Methylenprotonen) des 2-Methylen-bicyclo [2.2.1]hept-5-en-7-ons gestützt[88].

Beide Sulfone zeigen keinen M^+-Peak im Massenspektrum (Basispeak ist m/e = 79). Das Massenspektrum ist mit dem der Verbindungen 44 und 46 praktisch identisch.

Eine weitere Stütze der Strukturzuordnung des überbrückten Sulfons 48 ergibt sich aus dem Ergebnis der Flow-Thermolyse. So werden bei 400°C bei einem Gesamtumsatz von ca. 20% neben dem als Hauptprodukt gebildeten Trien 46 auch ca. 3% des Allens 44 gebildet. Bei derselben Temperatur wird dagegen ausgehend vom Trien 46 kein Allen 44 gefunden. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Hypothese, daß ausgehend vom Diradikal 15 die Aktivierungsschwellen zum Allen und zum Trien eine ähnliche Höhe haben.

Es wurden weiterhin auch Thermolysen unter SO_2 ausgehend von der Spiroverbindung 47 durchgeführt. Es wurde jedoch ein komplexes Produktgemisch erhalten, das die Sulfone 48 und 49 nicht enthielt. Die Thermolysen verliefen sehr unsauber (Polymerenbildung); die Zerfallsgeschwindigkeit von 47 nahm außerdem unter SO_2 deutlich zu.

7.4.2.2. Quantitative Untersuchungen der Abfangreaktionen des 2-Methylen-1,4-cyclohexadiyls (45)

Die Versuche wurden in 10 ml Glasampullen durchgeführt. Vor dem Versuch wurden diese mit Aceton gespült, im Trockenschrank getrocknet, anschließend mit Argon gespült und dann mit einem Gummihäubchen verschlossen auf Eis gelagert. In die Ampullen 1 bis 9 wurden dann mit einer Spritze jeweils 50 µl Allen (44) und 25 µl Standard (Cycloheptan) gebracht. Anschließend wurde mit einer gekühlten Spritze eine entsprechende Menge einer bei Raumtemperatur mit SO_2 gesättigten Benzollösung (p.A., Baker) zugespritzt (in der Reihenfolge: 2,9,3,8 usw.) und anschließend mit entgastem Benzol auf 5000 µl aufgefüllt. In die Ampulle Nr. 10 wurde 19.2 mg des Sulfons 48 , in die Ampulle Nr. 11 19.1 mg des Sulfons 49 eingewogen, jeweils 1.05 ml SO_2-Lösung hinzugefügt und auf 5000 µl aufgefüllt. Im Versuch Nr. 12 wurden entsprechend 40 µl des Triens 46 mit 1.05 ml SO_2-Lösung umgesetzt, während in Nr. 13 das Trien ohne Zusatz thermolysiert wurde.

Alle Reaktionsmischungen wurden GC-mäßig analysiert, bei 155°C 4.5 Stunden im Thermostaten thermolysiert, im Eisbad abgekühlt und dann GC-mäßig wieder analysiert.

Schwierigkeiten traten auf bei dem Versuch, die beiden Sulfone quantitativ nachzuweisen. 48 und 49 lassen sich nicht gaschromatographisch nachweisen. Auf der anderen Seite gelang es

auch nach längeren Versuchen nicht, ein HPLC-System zu finden, das eine quantitative Analyse ermöglichte*). Zum einen zeigen 48 und 49 oberhalb von 210 nm nur Restabsorptionen und zum anderen ist der Extinktionskoeffizient des in kleineren Ausbeuten gebildeten Sulfons (49) in diesem Bereich um einen Faktor 10 kleiner als der entsprechende Extinktionskoeffizient von 48 ($\epsilon(49)_{210\ nm} = 600$, $\epsilon(48)_{210\ nm} = 5960$). Auch eine NMR-spektroskopische Analyse ist problematisch, weil sich 48 und 49 nicht in markanten Signalen unterscheiden. Das gilt auch für eine mögliche IR-spektroskopische Unterscheidung. Die Summe der gebildeten Sulfone wurde deshalb aus der Differenz der vor und nach dem Versuch gaschromatographisch nachweisbaren Substanzen gegen Standard ermittelt.

Der Anteil von 49 am Sulfongemisch wurde über die Gleichgewichtskonstante errechnet:

$$[49] = [46] \cdot [SO_2] \cdot 1/K \qquad \left| \begin{array}{l} K = 5\ \text{"ml } SO_2\text{"} \\ [SO_2]\ \text{in "ml } SO_2\text{"} \end{array} \right.$$

wobei die prozentualle Menge an gebildetem Trien aus dem Sulfon 49 (Versuch 11) aus der Einwaage an 49 über die Dichte des Cyclohetans (0.8098) und dem Verhältnis der GC-Faktoren von Cycloheptan und dem Trien ermittelt wurde (f = 1.056).

---

*) Ich danke Herrn Ing.grad. R. Weber für seine Hilfe bei diesen Versuchen.

In ähnlicher Weise wurde die gebildete Menge an Toluol aus dem verbrückten Sulfon $\underline{\underline{48}}$ ermittelt (Versuch 10) und die Werte der Versuche 1 - 9 korrigiert nach:

$$[\underline{\underline{48}}]_{korr} = [\underline{\underline{48}}](1 + 0.06 \cdot \frac{[\underline{\underline{48}}] \cdot [SO_2/ml]}{1.05})$$

Um linear korrigieren zu können, war die Menge an eingewogenem $\underline{\underline{48}}$ bei Versuch 10 so bemessen, daß sie einer mittleren Konzentration während der Reaktion entsprach (~ 25% bezogen auf $\underline{\underline{44}}$).*)

GC-Bedingungen der Analyse:

Säule: Squalan Glaskapillarsäule (40 m)

$T_I = 100^oC$, $T_S = 30^oC$, $T_D = 130^oC$.

Retentionszeiten: $\underline{\underline{44}}$: 450 s Toluol: 600 s

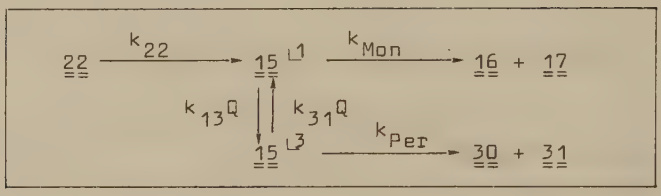
$\underline{\underline{46}}$: 360 s Std: 840 s

---

*) Die so errechneten Verhältnisse von $\underline{\underline{48}}$: $\underline{\underline{49}}$ (ohne Toluolkorrektur) stimmen befriedigend mit Abschätzungen überein, die aus den NMR-Spektren der eingeengten Reaktionslösungen erhalten wurden.

8. Formelableitungen:*)

Abl. 1:



(= Schema 5 und Abb. S.64)

I. Def.: $\underline{\underline{15}}^{L1} = \underline{\underline{1}}$

II. Def.: $\underline{\underline{15}}^{L3} = \underline{\underline{3}}$

III. $$\frac{d[\underline{\underline{1}}]}{dt} = + k_{22}[\underline{\underline{22}}] - k_{Mon}[\underline{\underline{1}}] - k_{13}^{Q}[\underline{\underline{1}}] + k_{31}^{Q}[\underline{\underline{3}}]$$

IV. $$\frac{d[\underline{\underline{3}}]}{dt} = + k_{13}^{Q}[\underline{\underline{1}}] - k_{31}^{Q}[\underline{\underline{3}}] - k_{Per}[O_2][\underline{\underline{3}}]$$

V. $$\frac{d[\underline{\underline{16}} + \underline{\underline{17}}]}{d[\underline{\underline{30}} + \underline{\underline{31}}]} = \frac{k_{Mon}[\underline{\underline{1}}]}{k_{Per}[O_2][\underline{\underline{3}}]}$$

IV. $= 0 \frown$: $$\frac{[\underline{\underline{1}}]}{[\underline{\underline{3}}]} = \frac{k_{31}^{Q} + k_{Per}[O_2]}{k_{13}^{Q}} \quad \hat{=} \ \underline{IV^*}.$$

$IV^*. + V. \frown$: $$\frac{d[\underline{\underline{16}} + \underline{\underline{17}}]}{d[\underline{\underline{30}} + \underline{\underline{31}}]} = \frac{k_{Mon}}{k_{per}[O_2]} \cdot \frac{k_{31}^{Q} + k_{Per}[O_2]}{k_{13}^{Q}}$$

---

*) Notationes: $\frown$: "daraus folgt" (Implikation)

$\circlearrowright$: "nach Umformung"

$$\underline{\cup,\cap}: \quad \frac{d[\underline{\underline{16}} + \underline{\underline{17}}]}{d[\underline{\underline{30}} + \underline{\underline{31}}]} = \frac{k_{Mon}}{k_{13}^{Q}} + \frac{k_{Mon}}{k_{Per}} \cdot \frac{k_{31}}{k_{13}} \cdot \frac{1}{[O_2]} \quad \hat{=} \underline{\text{Gl. 13}}$$

$$\underline{\text{VI}}. \quad \frac{d[\underline{\underline{16}} + \underline{\underline{17}}]}{dt} = k_{Mon}[\underline{\underline{1}}]$$

$$\underline{\text{IV}}. = 0\cap: \quad [\underline{\underline{3}}] = \frac{k_{13}^{Q}[\underline{\underline{1}}]}{k_{31}^{Q} + k_{Per}[O_2]} \qquad = \underline{\text{IV}}^{*}.$$

$$\underline{\text{III}}. = 0,\ \underline{\text{IV}}^{*}.\cap: \quad [\underline{\underline{1}}] = \frac{k_{22}[\underline{\underline{22}}]}{k_{Mon} + k_{13}^{Q} - \dfrac{k_{13}^{Q} \cdot k_{31}^{Q}}{k_{31}^{Q} + k_{Per}[O_2]}} = \underline{\text{III}}^{*}.$$

$$\underline{\text{III}}^{*}. + \underline{\text{VI}}.\cap: \quad \frac{d[\underline{\underline{16}} + \underline{\underline{17}}]}{dt} = \frac{k_{Mon} \cdot k_{22}[\underline{\underline{22}}]}{k_{Mon} + k_{13}^{Q} - \dfrac{k_{13}^{Q}\, k_{31}^{Q}}{k_{31}^{Q} + k_{Per}[O_2]}}$$

$$\underline{\cup,\cap}: \quad \frac{d[\underline{\underline{16}} + \underline{\underline{17}}]}{dt} = \frac{k_{22}[\underline{\underline{22}}]}{1 + \dfrac{k_{13}^{Q} \cdot k_{Per}[O_2]}{k_{Mon}(k_{31}^{Q} + k_{Per}[O_2])}} = \underline{\text{VI}}^{*}.$$

$$\underline{\text{VIII}}. \quad k_{31}^{Q} \gg k_{Per}[O_2]$$

VIII. + VI*. ⌒ :

$$\frac{d[\underline{\underline{16}} + \underline{\underline{17}}]}{dt} = \frac{k_{22}[\underline{\underline{22}}]}{1 + \frac{k_{13}}{k_{31}} \cdot \frac{k_{Per}}{k_{Mon}} \cdot [O_2]} \quad \hat{=} \text{ Gl. 14}$$

Abl. 2:

$$\underline{\underline{11}} \underset{k_{10,11}}{\overset{k_{11,10}}{\rightleftharpoons}} \underline{\underline{10}} \xrightarrow[O_2]{k_{Per,10}} \underline{\underline{37}}$$

(vgl. S. 74)

I. $$\frac{d[\underline{\underline{11}}]}{dt} = - k_{11,10}[\underline{\underline{11}}] + k_{10,11}[\underline{\underline{10}}]$$

II. $$\frac{d[\underline{\underline{10}}]}{dt} = + k_{11,10}[\underline{\underline{11}}] - k_{10,11}[\underline{\underline{10}}] - k_{Per,10}[O_2]$$

II. = 0 : $$[\underline{\underline{10}}] = \frac{k_{11,10}[\underline{\underline{11}}]}{k_{10,11} + k_{Per,10}[O_2]} \quad \hat{=} \text{ II}^*.$$

$$\underline{I}. + \underline{II^*}.\frown : \quad \frac{d[\underline{\underline{11}}]}{dt} = - k_{11,10}[\underline{\underline{11}}] + \frac{k_{10,11} \cdot k_{11,10}}{k_{10,11} + k_{Per,10}[O_2]}[\underline{\underline{11}}]$$

$$= - \left(k_{11,10} + \frac{k_{10,11} \cdot k_{11,10}}{k_{10,11} + k_{Per,10}\, O_2} \right)[\underline{\underline{11}}]$$

$$= - \left(k_{11,10} \cdot \frac{k_{Per,10}[O_2]}{k_{10,11} + k_{Per,10}[O_2]} \right)[\underline{\underline{11}}] = \underline{I^*}.$$

$$\underline{III}. \quad [O_2] \neq f(t) \frown [O_2] = [O_2]_o$$

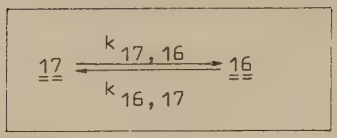
$$\underline{III}. + \underline{I^*}.\frown : \quad \frac{d[\underline{\underline{11}}]}{dt} = - k_{Ges}\,[\underline{\underline{11}}]$$

$$\underline{IV}. \quad k_{Ges} = \frac{k_{11,10} \cdot k_{Per,10}[O_2]_o}{k_{10,11} + k_{Per,10}[O_2]_o}$$

$$\underline{IV}.\frown : \quad k_{per,10} = \frac{k_{Ges} \cdot k_{10,11}}{[O_2]_o \; (k_{11,10} - k_{Ges})} \quad \hat{=} \quad \underline{\text{Gl. 20}}$$

Abl. 3:

$\mathscr{A}$:

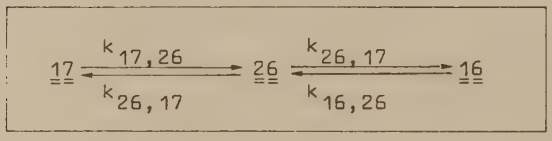


vgl. Schema 7

I. $\frac{d[\underline{\underline{17}}]}{dt} = - k_{17,16}[\underline{\underline{17}}] + k_{16,17}[\underline{\underline{16}}]$

II. $\frac{d[\underline{\underline{16}}]}{dt} = - k_{16,17}[\underline{\underline{16}}] + k_{17,16}[\underline{\underline{17}}]$

$\mathscr{B}$:



vgl. Schema 7

III. $\frac{d[\underline{\underline{17}}]}{dt} = - k_{17,26}[\underline{\underline{17}}] + k_{26,17}[\underline{\underline{26}}]$

IV. $\frac{d[\underline{\underline{16}}]}{dt} = - k_{16,26}[\underline{\underline{16}}] + k_{26,16}[\underline{\underline{26}}]$

V. $\frac{d[\underline{\underline{26}}]}{dt} = - (k_{26,16} + k_{26,17})[\underline{\underline{26}}] + k_{17,26}[\underline{\underline{17}}] + k_{16,26}[\underline{\underline{16}}]$

V* + III. $\circlearrowleft, \frown$:

$$\frac{d[\underline{\underline{17}}]}{dt} = - \left(k_{17,26} - \frac{k_{17,26}\, k_{26,17}}{k_{26,17} + k_{26,16}} \right)[\underline{\underline{17}}] + \frac{k_{26,17}\, k_{16,26}}{k_{26,17} + k_{26,16}}$$

= III*.

V*. + IV. ↻, ⌒:

$$\frac{d[\underline{\underline{16}}]}{dt} = -\left(k_{16,26} - \frac{k_{16,26}\,k_{26,16}}{k_{26,17} + k_{26,16}}\right)[\underline{\underline{16}}] + \frac{k_{17,26}\,k_{26,16}}{k_{26,17} + k_{26,16}}[\underline{\underline{17}}]$$

$$= \text{IV}^*.$$

III*., ↻, ⌒:

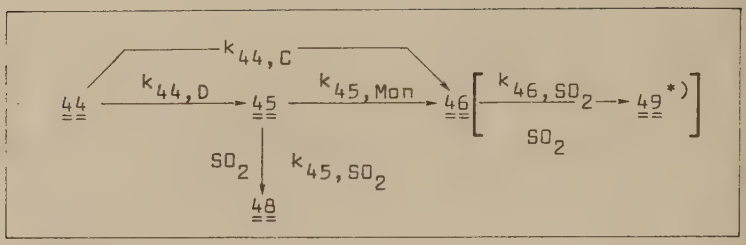
$$\frac{d[\underline{\underline{17}}]}{dt} = -\underbrace{\frac{k_{17,26}\,k_{26,16}}{k_{26,17} + k_{26,16}}}_{k_{17,16}\ *)}[\underline{\underline{17}}] + \underbrace{\frac{k_{16,26}\,k_{26,17}}{k_{26,17} + k_{26,16}}}_{k_{16,17}\ *)}[\underline{\underline{16}}]$$

IV*., ↻, ⌒:

$$\frac{d[\underline{\underline{16}}]}{dt} = -\underbrace{\frac{k_{16,26}\,k_{26,17}}{k_{26,17} + k_{26,16}}}_{k_{16,17}\ *)}[\underline{\underline{16}}] + \underbrace{\frac{k_{17,26}\,k_{26,1}}{k_{26,17} + k_{26,16}}}_{k_{17,16}\ *)}[\underline{\underline{17}}]$$

*). = VI. : ⌒ vgl. mit $\mathscr{A}$.

Abl. 4:



vgl. Schema 9

$$\underline{\text{I}}.\quad \frac{d[\underline{46}]}{dt} = k_{45,Mon}[\underline{45}] + k_{44,D}[\underline{44}]$$

$$\underline{\text{II}}.\quad \frac{d[\underline{48}]}{dt} = k_{45,SO_2}[\underline{45}][SO_2]$$

$$\underline{\text{III}}.\quad \frac{d[\underline{45}]}{dt} = + k_{44,D}[\underline{44}] - k_{45,Mon}[\underline{45}] - k_{45,SO_2}[SO_2][\underline{45}]$$

$$\underline{\text{III}}.\frown:\quad [\underline{45}] = \frac{k_{44,D}[\underline{44}]}{k_{45,Mon} + k_{45,SO_2}[SO_2]} \qquad = \underline{\text{III}}^*.$$

$$\underline{\text{IV}}.\quad \frac{d[\underline{46} + \underline{49}]}{dt} = \frac{k_{45,Mon}[\underline{45}] + k_{44,C}[\underline{44}]}{k_{45,Mon}[\underline{45}][SO_2]}$$

$\underline{\mathscr{A}}$: $\quad k_{44,C} = 0$

$\underline{\frown}$: $\quad \frac{[\underline{46} + \underline{49}]}{[\underline{48}]} = \frac{k_{45,Mon}}{k_{45,SO_2}} \cdot \frac{1}{[SO_2]}$

---

*) Aus Gründen der Vereinfachung des kinetischen Schemas wurde $\underline{49}$ nicht berücksichtigt (formelmäßig $\underline{46}$ zugeschlagen)

$\underline{\mathscr{B}}$: $k_{44,C} \neq 0$

$\underline{IV}$. + $\underline{III^*}$. $\frown$:

$$\frac{d[\underline{\underline{46}} + \underline{\underline{49}}]}{dt} = \frac{k_{45,Mon} \cdot \dfrac{k_{44,D}[\underline{\underline{44}}]}{k_{45,Mon} + k_{45,SO_2}[SO_2]} + k_{44,C}[\underline{\underline{44}}]}{k_{45,SO_2}[SO_2] \cdot \left(\dfrac{k_{44,D}[\underline{\underline{44}}]}{k_{45,Mon} + k_{45,SO_2}[SO_2]} \right)}$$

$\underline{\circlearrowleft, \frown}$:

$$\frac{[\underline{\underline{46}} + \underline{\underline{49}}]}{[\underline{\underline{48}}]} = \frac{k_{45,Mon}}{k_{45,SO_2}} \cdot \frac{(k_{44,D} + k_{44,C})}{(k_{44,D})} \cdot \frac{1}{[SO_2]} + \frac{k_{44,C}}{k_{44,D}} \triangleq \underline{Gl.\ 56}$$

9. Literaturverzeichnis

1) W. Grimme, L. Schuhmachers, W.R. Roth und R. Breuckmann Chem. Ber. 114, 0000 (1981).

2) P.D. Bartlett, L.K. Montgomery und B. Seidel, J. Amer. Chem. Soc. 86, 616 (1964)

3) G.W. Klumpp, Reaktivität in der organischen Chemie II, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 434

4) R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7091 (1970).

J.A. Horsley, Y. Jean, C. Moser, L. Salem, R. M. Stevens und J.S. Wright, J. Amer. Chem. Soc. 94, 279 (1972).

W.A. Goddard III, P.J. Hay und W.J. Hunt, J. Amer. Chem. Soc. 94, 638 (1972)

5) G.A. Segal, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7892 (1974)

6) R.J. Crawford,und A. Mishra, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3963 (1966)

7) A.T. Cocka, H.M. Frey und I.D.R. Stevens, Chem. Comm., 458 (1969)

8) D. Hasselmann, Angew. Chem. 87, 252 (1975)

9) Eine Zusammenstellung findet sich in Lit.[20])

10) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. I, II, Verlag Chemie, Weinheim 1968

11) G.J. Gleicher, D.D. Newkirk und J.C. Arnold, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2526 (1973)

12) C.R. Flyn und J. Michl, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5802 (1973)

13) K.L. Tseng und J. Michl, J. Amer. Chem. Soc. 99, 4840 (1977)

14) E. Migirdigan und J. Bandet, J. Amer. Chem. Soc. 97, 7400 (1975)

15) C.R. Flyn und J. Michl, J. Amer. Chem. Soc. 96, 3280 (1974)

16) R. Huisgen und H. Seidl, Tetrahedron Lett. 3381 (1964)

17) G. Quinkert, K. Opitz, W.W. Wiersdorf und M. Finke, Tetrahedron Lett. 3009 (1965)

18) M. Biermann, Dissertation, Univ. Bochum (1977)

19) W.R. Roth, M.Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselman und H. Hermann, Chem. Ber. 111, 3892 (1978)

20) M. Bartmann, Dissertation, Univ. Bochum (1980)

21) B.P. Scholz, Diplomarbeit, Univ. Bochum (1978)

22) H. Oertel, Stoßrohre, Springer Verlag, Wien, New York (1966)

23) E.F. Greene und J.P. Toennis, Chemical Reactions in Shock Waves, Edward Arnold LTD, London (1964)

24) K. Glänzer, Univ. Göttingen, persönliche Mitteilung

25) A.A. Frost, R.G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim (1973)

26) S.N. Deming und St.L. Morgan, Analytical Chem. 45, 278 A (1973)

27) P.W. Dillon und C.R. Underwood, J. Amer. Chem. Soc. 99, 2435 (1977)

28) a) C. Hubrich, C. Zetsch und F. Stuhl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 437 (1977)

b) s. 24)

29) K. Glänzer und J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 71 (1975)

30) S.H. Luu, K. Glänzer und J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 855 (1976)

31) S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, New York (1976)

32) D.R. Stull, E.F. Westrum jr. und G.S. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, J. Wiley & Sons, New York (1976)

33) R.B. Tuner, P. Goebel, B.J. Mallon, W.v.E. Doering, J.F. Coburn jr. und M. Pomerantz, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4315 (1968)

34) H.-W. Lennartz, Univ. Bochum, persönliche Mitteilung

35) W.R. Roth und H.-W. Lennartz, Chem. Ber. 113, 1806 (1980)

36) P.P.S. Saluja, T.M. Yong, R.F. Rodewald, F.H. Fuchs, D. Kohli und R.Fuchs, J. Amer. Chem. Soc. 99, 2949 (1977)

37) H. Arntz, Diplomarbeit, Univ. Bochum (1976)

38) S. Chang, D. McNally, S. Shary-Tehrany, S.M.J. Hickey und R.H. Boyd, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3109 (1970)

39) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar und D.H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. 97, 1294 (1975)

40) H. Kollmar, J. Amer. Chem. Soc. 101, 4832 (1979)

41) R.B. Tuner, B.J. Mallon, M. Tichy, W.v.E. Doering, W.R. Roth und G. Schröder, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8605 (1973)

42) L.A. Carreira, J. Chem. Phys. 62, 3851 (1975)

43) H. Kollmar, Univ. Bochum, persönliche Mitteilung (1981)

44) A. Streitwieser, Supplement Tables of MO-Calculations Vol. I, Pergamon Press, New York (1965) p. 7

45) W.R. Roth, M. Biermann, G. Erker, K. Jelich, W. Gerhartz und H. Görner, Chem. Ber. 113, 586 (1980)

46) W. Kutzelnigg, Univ. Bochum, persönliche Mitteilung (1980)

47) a) W.R. Roth und G. Erker, Angew. Chem. 85, 510 (1973)

b) W.R. Roth, M. Heiber und G. Erker, Angew. Chem. 85, 511 (1973)

c) W.R. Roth und G. Erker, Angew. Chem. 85, 512 (1973)

d) W. Grimme und H.-J. Rother, Angew. Chem. 85, 512 (1973)

48) K. Jelich, Diplomarbeit, Univ. Bochum (1978)

49) H.-W. Lennartz, Diplomarbeit, Univ. Bochum (1975)

50) W. Kutzelnigg, Univ. Bochum, persönliche Mitteilung (1979)

51) C.-S. Chang und N.L. Bauld, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7593 (1972)

52) J. Troe, Univ. Göttingen, persönliche Mitteilung (1980/81)

53) G. Huybrechts, L. Luyckx, Th. Vandenboom und B. van Mele, Int. J. Chem. Kinet. IX, 283 (1977)

54) a) R.F.W. Bader und J.I. Generosa, Cand. J. Chem. 43, 1631 (1964)

b) D.C. Tardy und B.S. Rabinovitch, Chem. Rev. 77, 369 (1977)

55) a) z.B. H.M. Frey, Chem. Commun., 1024 (1972)

b) vgl. 56), 57), 58)

56) R.D. Small jr. und J.C. Scaiano, J. Amer. Chem. Soc. 100, 4512 (1978)

57) M. Gisin, E. Rommel, J. Wirz, M.N. Burnett und R.M. Pagni, J. Amer. Chem. Soc. 101, 2216 (1979)

58) R.M. Wilson,und F. Geiser, J. Amer. Chem. Soc. 100, 2225 (1978)

59) M.S. Platz und J.A. Berson, J. Amer. Chem. Soc. 102, 358 (1980)

60) K. Jelich, Dissertation, Univ. Bochum (1980)

61) C.D. Duncan, L.R.Corwin, J.H. Davis und J.A. Berson, J. Amer. Chem. Soc. 102, 2350 (1980)

62) H. Kollmar, Univ. Bochum, persönliche Mitteilung (1981) (SCF, minimale Basis)

63) K. Jug, Techn. Univ. Hannover, persönliche Mitteilung (1981)

64) R. Walsh und J.M. Wells, Int. J. Chem. Kinet. VII, 319 (1975)

65) J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. 92, 773 (1980)

66) M. Heiber, Diplomarbeit, Univ. Bochum (1974)

67) G. Erker, Dissertation, Univ. Bochum (1973)

68) H.M. Frey, Trans. Faraday Soc. 59, 1619 (1963)

69) K.E. Lewis und H. Steiner, J. Chem. Soc. 3080 (1964)

70) B. Hilterhaus, Dissertation, Univ. Bochum (1976)

71) J.D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, New York (1970)

72) MM2-Kraftfeld: N.L. Allinger, J. Amer. Chem. Soc. 99, 8127 (1977)

73) s. 31)

74) J.N. Butler und G.B. Kistiakowsky, J. Amer. Chem. Soc. 82, 759 (1959)

75) R.J. McClusky und R.W. Carr jr., Int. J. Chem. Kinet. X, 171 (1978)

76) a) P.J. Robinson und K.A. Holbrook, Unimolecular Reactions, J. Wiley & Sons, New York (1972)

b) W. Frost, Unimolecular Reactions, Academic Press, New York (1973)

s.a. z.B.:

c) I. Oref und B.S. Rabinovitch, Acc. Chem. Res. 12, 166 (1979)

d) T. Ibuki und Y. Takezaki, Int. J. Chem. Kinet. IX, 201 (1976)

e) J.W. Simons und B.S. Rabinovitch, J. Phy.Chem. 68, 1322 (1964)

f) F.H. Dorer und B.S. Rabinovitch, J. Phy.Chem. 69, 1952 und 1964 (1965)

g) R.L. Johnson und D.W. Setser, J. Phys. Chem. 71, 4366 (1967)

h) J.C. Hassler und D.W. Setser, J. Chem. Phys. 45, 3237 und 3246 (1966)

77) a) B. S. Rabinovitch und R.W. Diesen, J. Chem. Phys. 30, 735 (1959)

b) G.Z. Whitten und B.S. Rabinovitch, J. Chem. Phys. 38, 2466 (1963)

78) a) D.C. Astholz, J. Troe und W. Wieters, J. Chem. Phys. 70, 5107 (1979)

b) J. Troe, J. Phys. Chem. 83, 114 (1979)

80) J. Troe und W. Wieters, J. Chem. Phys. 71, 3931 (1980)

81) J.Troe, J. Chem. Phys. 66, 4758 (1977)

82) R.C. Reid und T.K. Sherwood, The Propeties of Gases and Liquids, 2nd Edition, McGraw Hill, New York (1966)

83) a) J.J. Gajewski und C.N. Shih, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4532 (1967)

b) W.v.E. Doering,und W.R. Dolbier jr., J. Amer. Chem. Soc. 87, 4506 (1965)

84) a) L. Skattebol, J. Org. Chem. 31, 2789 (1966)

b) L.Skattebol und S. Solomon, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4506 (1965)

85) B.M. Frey und D.H. Lister, J. Chem Soc. (A), 26 (1967)

86) H.M. Frey, R.G. Hopkins und L. Skattebol, J. Chem. Soc. (B), 539 (1971)

87) G.S.Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 77, 334 (1955)

88) K. Loosen, Dissertation, Univ. Bochum (1979)

89) R. Brdicka, Grundlagen der physikalischen Chemie, 12.Aufl. VEB Verlag d. Wissenschaften, Berlin (1973)

90) Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition, CRC Press Cleveland,Ohio (1974)

91) X.Chapuisat und Y. Jean, in Topics of Current Chemistry 68, S. 1 (1976)

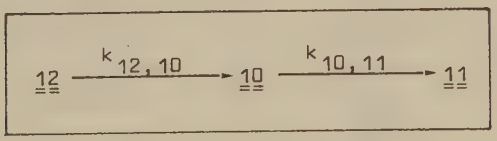
10. Anhang

Tabellen der Konzentrationen von Edukten und Produkten der kinetischen Messungen. Die Konzentrationen sind entweder in absoluten Einheiten (mol/l) oder in GC-Einheiten (bezogen auf Standard) aufgelistet.

Anhang I:

Stoßrohrthermolysen des Ketons $\underline{\underline{12}}$

Kinetisches Schema:



Anmerkung:

T_2: Temp. hinter der einfallenden Welle

2/1: $= \rho_2 / \rho_1$

Tabelle ST 1 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 556 K

$[12]_{01}$ = $3.10 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 140.7 Torr
T_1 = 294.95 K
I_0 = 4112 mV
T_2 = 556 K
2/1 = 2.128

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	1.36	1200	5.26
48.1	1.94	1250	5.26
96.2	2.43	1300	5.26
144	2.75	1350	5.25
192	3.06	1400	5.23
241	3.34	1440	5.22
289	3.59	1490	5.21
337	3.80	1540	5.19
385	4.00	1590	5.18
433	4.22	1640	5.16
481	4.39	1680	5.15
529	4.57	1730	5.14
577	4.68	1780	5.12
626	4.80	1830	5.11
674	4.88	1880	5.11
722	4.94	1920	5.09
770	5.00	1970	5.08
818	5.07	2020	5.08
866	5.12	2070	5.07
914	5.16	2120	5.06
962	5.20	2170	5.05
1010	5.20	2210	5.04
1060	5.22		
1110	5.24		
1150	5.26		

$\Delta t_0 = 1.12 \cdot 10^{-4}$ s
$\varepsilon_{10} = 1930$

$k_{12,10} = 2.41 \cdot 10^3$ s^{-1}
$k_{10,11} = 9.34 \cdot 10^2$ s^{-1}

Tabelle ST 2 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 565.9 K

$[12]_{01}$ = $2.86 \cdot 10^{-6}$ mol/l I_0 = 4000 mV
P_1 = 127.4 Torr T_2 = 565,9 K
T_1 = 292.75 K 2/1 = 2.169

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	0.45	971	4.96
48.5	1.43	1020	4.96
97.1	2.11	1070	4.95
146	2.65	1120	4.94
194	3.12	1160	4.91
243	3.54	1210	4.90
291	3.84	1260	4.88
340	4.06	1310	4.85
388	4.24	1360	4.82
437	4.36	1410	4.81
485	4.51	1460	4.81
534	4.60	1500	4.80
582	4.71	1550	4.78
631	4.77	1600	4.74
679	4.81	1650	4.71
728	4.86	1700	4.69
776	4.90		
825	4.91		
874	4.93		
922	4.96		

$\Delta t_0 = 8.96 \cdot 10^{-5}$ s
$\varepsilon_{10} = 1870$

$k_{12,10} = 4.07 \cdot 10^3$ s^{-1}
$k_{10,11} = 1.14 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 3 : Stoßrohrthermolyse von 12 bei T_2 = 574.6 K

$[12]_{o1}$ = $2.75 \cdot 10^{-6}$ mol/l I_o = 4066 mV
P_1 = 118.1 Torr T_2 = 574.6 K
T_1 = 293.05 K 2/1 = 2.192

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	1.27	981	4.98
49.0	2.27	1030	4.98
98.1	3.11	1080	4.96
147	3.72	1130	4.94
196	4.12	1180	4.92
245	4.37	1230	4.88
294	4.59	1270	4.85
343	4.75	1320	4.84
392	4.89	1370	4.82
441	4.98	1420	4.79
490	5.01	1470	4.77
539	5.02	1520	4.74
588	5.02	1570	4.71
637	5.03	1620	4.69
686	5.04	1670	4.66
735	5.04		
784	5.02		
833	5.02		
883	5.01		
932	4.98		

Δt_o = $4.33 \cdot 10^{-5}$ s $k_{12.10}$ = $6.14 \cdot 10^3$ s^{-1}
ε_{10} = 1950 $k_{10.11}$ = $8.95 \cdot 10^2$ s^{-1}

Tabelle ST 4 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 587.6 K

$[12]_{01}$ = $3.26 \cdot 10^{-6}$ mol/l I_o = 3801 mV
P_1 = 110.2 Torr T_2 = 587.6 K
T_1 = 295.65 K 2/1 = 2.215

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	1.05	496	5.97
24.8	2.18	521	5.97
49.5	2.91	546	5.97
74.4	3.58	571	5.95
9.93	4.13	596	5.94
124	4.59	620	5.94
149	4.92	645	5.93
174	5.19	670	5.90
199	5.43	695	5.89
223	5.62	720	5.89
248	5.77	744	5.87
273	5.84	769	5.84
298	5.89	794	5.83
323	5.93	819	5.81
347	5.95	844	5.79
372	5.96		
397	5.98		
422	5.98		
447	5.97		
471	5.97		

Δt_o = $1.97 \cdot 10^{-5}$ s
ε_{10} = 1970

$k_{12.10}$ = $8.98 \cdot 10^3$ s^{-1}
$k_{10.11}$ = $1.39 \cdot 10^2$ s^{-1}

Tabelle ST 5 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 594.6 K

$[12]_{01}$ = $327 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 105.2 Torr
T_1 = 295.45 K
I_0 = 4257 mV
T_2 = 594.6 K
2/1 = 2.235

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	0.81	502	5.20
25.1	2.00	527	5.17
50.2	2.92	552	5.14
75.3	3.63	577	5.11
100	4.14	602	5.08
125	4.46	627	5.05
151	4.74	653	5.01
176	4.96	678	4.96
201	5.09	703	4.92
226	5.16	728	4.88
251	5.20	753	4.84
276	5.23	778	4.82
301	5.24	803	4.77
326	5.25	828	4.75
351	5.25	853	4.70
376	5.25	878	4.66
402	5.24	904	4.63
427	5.24		
452	5.23		
477	5.22		

Δt_0 = $1.33 \cdot 10^{-5}$ s
ε_{10} = 1770

$k_{12.10}$ = $1.13 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10.11}$ = $2.60 \cdot 10^2$ s^{-1}

Tabelle ST 6 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 600.1 K

$[12]_{01}$ = $3.37 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 102.3 Torr
T_1 = 295.95 K
I_0 = 3970.2 mV
T_2 = 600.1 K
2/1 = 2.247

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	1.11	507	5.31
25.3	2.54	532	5.28
50.7	3.59	558	5.25
76.0	4.34	583	5.22
101	4.79	608	5.18
127	5.13	634	5.14
152	5.38	659	5.10
177	5.53	684	5.05
203	5.63	710	5.01
228	5.66	735	4.97
253	5.66	760	4.96
279	5.64	786	4.94
304	5.62	811	4.93
330	5.58	836	4.91
355	5.55		
380	5.51		
406	5.48		
431	5.44		
456	5.40		
482	5.35		

Δt_0 = $1.37 \cdot 10^{-5}$ s
ε_{10} = 1820

$k_{12,10}$ = $1.42 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11}$ = $3.02 \cdot 10^2$ s^{-1}

Tabelle ST 7 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 603.3 K

$[12]_{01}$ = $2.94 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P1 = 96.4 Torr
T_1 = 294.3 K

I_0 = 4106 mV
T_2 = 603.3 K
2/1 = 2.264

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	1.75	380	5.00
12.7	2.35	393	4.99
25.3	3.02	405	4.96
38.0	3.58	418	4.94
50.7	3.93	431	4.92
63.3	4.29	443	4.90
76.0	4.58	456	4.87
88.7	4.80	469	4.84
101	4.94	481	4.81
114	5.03	494	4.77
127	5.12	507	4.75
139	5.19	519	4.74
152	5.23	532	4.70
165	5.28	545	4.68
177	5.28	557	4.67
190	5.28	570	4.64
203	5.28	583	4.62
215	5.27	595	4.60
228	5.26	608	4.58
241	5.24	621	4.56
253	5.23	633	4.55
266	5.21	646	4.51
279	5.19	659	4.50
291	5.17	671	4.48
304	5.15	684	4.46
317	5.13		
329	5.10		
342	5.07		
355	5.06		
367	5.02		

Δt_0 = $1.94 \cdot 10^{-5}$ s
ε_{10} = 1970

$k_{12,10}$ = $1.73 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11}$ = $4.11 \cdot 10^2$ s^{-1}

Tabelle ST 8 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 614.7 K

$[12]_{o1}$ = $2.56 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 101 Torr
T_1 = 293.0 K
I_o = 4093 mV
T_2 = 614.7 K
2/1 = 2.3028

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	0.86	387	4.19
12.9	1.78	400	4.14
25.8	2.76	412	4.12
38.7	3.35	425	4.07
51.6	3.81	438	4.04
64.4	4.12	451	4.01
77.3	4.32	464	4.00
90.2	4.48	477	3.96
103	4.60	490	3.93
116	4.67	503	3.90
129	4.70	516	3.87
142	4.69	528	3.85
155	4.67	541	3.82
168	4.66	554	3.79
180	4.65	567	3.76
193	4.63	580	3.73
206	4.60	593	3.71
219	4.57	606	3.68
232	4.55	619	3.65
245	4.51	632	3.62
258	4.48	644	3.61
271	4.45	657	3.59
284	4.43	670	3.56
296	4.40	683	3.53
309	4.36	696	3.50
322	4.34		
335	4.32		
348	4.29		
361	4.26		
374	4.22		

t_o = $6.78 \cdot 10^{-6}$ s
ε_{10} = 2010

$k_{12,10}$ = $2.40 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11}$ = $5.85 \cdot 10^2$ s^{-1}

Tabelle ST 9 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 620.3 K

$[12]_{o1}$ = $3.13 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 79.9 Torr
T_1 = 293.15 K
I_o = 4391 mV
T_2 = 620.3
2/1 = 2.3139

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	1.57	156	5.30
5.2	2.09	161	5.30
10.4	2.66	166	5.26
15.6	3.15	171	5.24
20.8	3.56	176	5.21
25.9	3.89	182	5.19
31.1	4.15	187	5.18
36.3	4.38	192	5.17
41.5	4.58	197	5.16
46.7	4.75	202	5.15
51.9	4.87	208	5.13
57.1	4.96	213	5.12
62.3	5.05	218	5.09
67.5	5.12	223	5.06
72.7	5.19	228	5.04
77.8	5.24	234	5.02
83.0	5.28	239	5.00
88.2	5.32	244	4.98
93.4	5.36	249	4.92
98.6	5.37	254	4.96
104	5.39	259	4.94
109	5.39	265	4.93
114	5.39	270	4.91
119	5.39	275	4.90
125	5.38	280	4.88
130	5.37		
135	5.36		
140	5.35		
145	5.33		
151	5.32		

Δt_o = $9.62 \cdot 10^{-6}$ s
ε_{10} = 1880

$k_{12,10}$ = $3.09 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11}$ = $7.53 \cdot 10^2$ s^{-1}

Tabelle ST 10 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2= 621.7 K

$[12]_{01}$ = $5.34 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 85.0 Torr
T_1 = 295.65 K
I_o = 4398 mV
T_2 = 621.7 K
2/1= 2.3042

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	1.30	155	4.90
5.2	1.82	160	4.88
10.3	2.26	165	4.87
15.5	2.67	171	4.87
20.7	2.98	176	4.86
25.8	3.36	181	4.85
31.0	3.69	186	4.84
36.2	3.92	191	4.84
41.4	4.15	196	4.83
46.5	4.30	202	4.83
51.7	4.43	207	4.82
56.9	4.52	212	4.81
62.0	4.62	217	4.79
67.2	4.73	222	4.78
72.4	4.79	227	4.76
77.5	4.84	233	4.75
82.7	4.87	238	4.73
87.9	4.90	243	4.73
93.0	4.91	248	4.73
98.2	4.92	253	4.71
103	4.93	258	4.70
109	4.93	264	4.67
114	4.93	269	4.66
119	4.93	274	4.64
124	4.93	279	4.62
129	4.93		
134	4.93		
140	4.92		
145	4.91		
150	4.90		

Δt_o = $8.34 \cdot 10^{-5}$ s
ε_{10} = 1780

$k_{12,10}$= $3.05 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11}$= $5.70 \cdot 10^2$ s^{-1}

Tabelle ST 11 : Stoßrohrthermolyse von 12 bei T_2 = 626.2 K

$[12]_{o1}$ = $2.39 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 143. Torr
T_1 = 293.8 K

I_o = 4549 mV
T_2 = 626.2 K
2/1 = 2.329

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	3.51	829	2.30
41.4	4.19	870	2.21
82.9	4.25	911	2.14
124	4.14	953	2.06
166	4.02	994	1.99
207	3.86	1040	1.93
249	3.73	1080	1.87
290	3.58	1120	1.81
331	3.45	1160	1.76
373	3.34	1200	1.69
414	3.21	1240	1.64
456	3.10		
497	2.99		
539	2.89		
580	2.80		
621	2.70		
663	2.61		
704	2.52		
746	2.44		
787	2.39		

Δt_o = $3.81 \cdot 10^{-5}$ s
ε_{10} = 1940

$k_{12,10}$ = $3.90 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11}$ = $8.36 \cdot 10^2$ s^{-1}

Tabelle ST 12 : Stoßrohrthermolyse von 12 bei T_2 = 632.7 K

$[12]_{01}$ = $2.65 \cdot 10^{-6}$ mol/l I_0 = 4159 mV
P_1 = 74.6 Torr T_2 = 632.7 K
T_1 = 291.35 K 2/1 = 2.354

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	1.79	171	4.60
5.7	2.59	177	4.58
11.4	3.13	182	4.54
17.1	3.57	188	4.52
22.8	3.92	194	4.50
28.5	4.21	200	4.46
34.2	4.43	205	4.43
39.9	4.56	211	4.40
45.6	4.65	217	4.37
51.3	4.73	222	4.33
57.0	4.79	228	4.32
62.7	4.80	234	4.29
68.4	4.82	239	4.27
74.1	4.83	245	4.25
79.8	4.83	251	4.22
85.5	4.83	257	4.20
91.2	4.83	262	4.18
96.9	4.83	268	4.15
103	4.82	274	4.14
108	4.81	279	4.11
114	4.79	285	4.09
120	4.79	291	4.07
125	4.78	297	4.05
131	4.76	302	4.04
137	4.74	308	4.03
143	4.72		
148	4.69		
154	4.68		
160	4.65		
165	4.62		

Δt_0 = $9.78 \cdot 10^{-6}$ s $k_{12,10}$ = $4.29 \cdot 10^4$ s^{-1}
ϵ_{10} = 2000 $k_{10,11}$ = $9.52 \cdot 10^2$ s^{-1}

Tabelle ST 13 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 632.7 K

$[12]_{o1} = 2.85 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$P_1 = 75.3$ Torr
$T_1 = 292.5$ K
$I_o = 4354$ mV
$T_2 = 632.7$ K
2/1 = 2.348

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.67	661	2.58
26.5	4.90	688	2.50
52.9	4.92	714	2.42
79.4	4.81	741	2.35
106	4.69	767	2.29
132	4.59	794	2.21
159	4.49	820	2.16
185	4.40	846	2.10
212	4.28	873	2.05
238	4.16	899	1.99
265	4.05	926	1.94
291	3.94	952	1.87
317	3.82	979	1.83
344	3.72	1010	1.78
370	3.63	1030	1.72
397	3.52	1060	1.67
423	3.43	1080	1.63
450	3.32	1110	1.58
476	3.21	1140	1.54
503	3.10		
529	3.00		
556	2.92		
582	2.83		
608	2.73		
635	2.65		

$\Delta t_o = 9.90 \cdot 10^{-5}$ s
$\varepsilon_{10} = 2000$

$k_{12,10} = 2.13 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11} = 1.12 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 14 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 637.7 K

$[12]_{01} = 2.99 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$I_0 = 4274$ mV
$P_1 = 76.0$ Torr
$T_2 = 637.7$ K
$T_1 = 293.5$ K
2/1 = 2.354

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	2.45	158	4.70
5.28	3.20	164	4.67
10.6	3.36	169	4.63
15.8	4.04	174	4.60
21.1	4.35	180	4.57
26.4	4.60	185	4.55
31.7	4.76	190	4.52
37.0	4.90	195	4.49
42.3	5.03	201	4.46
47.5	5.11	206	4.44
52.8	5.16	211	4.41
58.1	5.18	217	4.38
63.4	5.18	222	4.34
68.7	5.17	227	4.32
73.9	5.14	232	4.30
79.2	5.12	238	4.28
84.5	5.09	243	4.25
89.8	5.08	248	4.24
95.1	5.05	254	4.21
100	5.04	259	4.18
106	5.01	264	4.15
111	4.99	269	4.13
116	4.95	275	4.11
121	4.92	280	4.08
127	4.85	285	4.05
132	4.86		
137	4.83		
143	4.80		
148	4.77		
153	4.74		

$\Delta t_0 = 1.19 \cdot 10^{-5}$ s
$\varepsilon_{10} = 1900$

$k_{12,10} = 4.66 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11} = 1.25 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 15 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 641.9 K

$[12]_{01} = 2.76 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$P_1 = 129.1$ Torr
$T_1 = 294.1$ K
$I_0 = 4366$ mV
$T_2 = 641.9$ K
2/1 = 2.361

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.57	641	2.08
32.0	4.77	673	2.00
64.1	4.69	705	1.92
96.1	4.49	737	1.84
128	4.29	769	1.77
160	4.12	801	1.68
192	3.92	833	1.59
224	3.75	865	1.51
256	3.59	897	1.44
288	3.44	929	1.37
320	3.31	961	1.31
352	3.15	993	1.26
384	3.01	1020	1.21
416	2.87	1060	1.15
448	2.73	1090	1.09
480	2.59	1120	1.04
512	2.48		
544	2.37		
577	2.27		
609	2.17		

$\Delta t_0 = 5.36 \cdot 10^{-5}$ s
$\varepsilon_{10} = 1950$

$k_{12,10} = 4.17 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11} = 1.42 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 16 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 647.9 K

$[12]_{o1}$ = $2.92 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 70.8 Torr
T_1 = 293.7 K
I_o = 3904 mV
T_2 = 647.9 K
2/1 = 2.378

t/μs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/μs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	2.60	40.0	5.36
2.67	3.13	42.7	5.37
5.34	3.56	45.4	5.37
8.01	3.98	48.0	5.37
10.7	4.29	50.7	5.36
13.3	4.54	53.4	5.36
16.0	4.77	56.1	5.34
18.7	4.91	58.7	5.32
21.4	5.03	61.4	5.31
24.0	5.13		
26.7	5.22		
29.4	5.27		
32.0	5.32		
34.7	5.34		
37.4	5.35		

Δt_o = $8.10 \cdot 10^{-6}$ s
ε_{10} = 2050

$k_{12,10}$ = $7.01 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11}$ = $2.11 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 17 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 656.6 K

$[12]_{01} = 2.66 \cdot 10^{-6}$ $I_0 = 4307$ mV
$P_1 = 120.6$ Torr $T_2 = 656.6$ K
$T_1 = 294.2$ K $2/1 = 2.395$

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.22	405	1.95
16.2	4.67	421	1.86
32.4	4.71	437	1.78
48.6	4.60	453	1.71
64.8	4.40	470	1.65
81.0	4.20	486	1.58
97.2	4.02	502	1.52
113	3.88	518	1.46
130	3.76	534	1.41
146	3.61	551	1.37
162	3.46	567	1.32
178	3.35	583	1.28
194	3.23	599	1.24
211	3.10	615	1.20
227	2.97	632	1.16
243	2.87	648	1.11
259	2.74		
275	2.65		
292	2.56		
308	2.47		
324	2.38		
340	2.27		
356	2.18		
373	2.10		
389	2.02		

$\Delta t_0 = 2.12 \cdot 10^{-5}$ s $k_{12,10} = 8.40 \cdot 10^4$ s^{-1}
$\varepsilon_{10} = 1970$ $k_{10,11} = 2.39 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 18 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 656.6 K

$[12]_{01} = 2.57 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$P_1 = 108.2$ Torr
$T_1 = 293.9$ K
$I_0 = 4272$ mV
$T_2 = 656.6$ K
2/1 = 2.396

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.60	325	2.44
21.6	4.78	346	2.31
43.3	4.59	368	2.19
64.9	4.36	389	2.07
86.5	4.14	411	1.96
108	3.96	433	1.88
130	3.79	454	1.78
151	3.64	476	1.68
173	3.47	498	1.60
195	3.30	519	1.50
216	3.16	541	1.42
238	3.01	562	1.34
260	2.87	584	1.26
281	2.73	606	1.19
303	2.57	627	1.11

$\Delta t_0 = 4.60 \cdot 10^{-5}$ s
$\varepsilon_{10} = 2140$
$k_{12,10} = 5.07 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11} = 2.36 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 19 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 656.7 K

$[12]_{01}$ = $3.28 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 112.9 Torr
T_1 = 294.2 K
I_o = 4158 mV
T_2 = 656.7 K
2/1 = 2.395

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.90	487	1.78
32.4	4.88	519	1.64
64.9	4.57	551	1.50
97.3	4.27	584	1.40
130	3.98	616	1.29
162	3.74	649	1.20
195	3.51	681	1.10
227	3.28	714	1.01
259	3.05	746	0.93
292	2.81	778	0.85
324	2.60	811	0.78
357	2.39		
389	2.22		
422	2.06		
454	1.94		

Δt_o = $1.71 \cdot 10^{-4}$ s
ε_{10} = 1870

$k_{12,10}$ = $1.44 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11}$ = $2.40 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 20 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 661.9 K

$[12]_{01} = 3.42 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$P_1 = 65.3$ Torr
$T_1 = 294.1$ K
$I_0 = 4136$ mV
$T_2 = 661.9$ K
2/1 = 2.407

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	2.70	40.4	5.64
2.69	3.42	43.1	5.63
5.39	4.02	45.8	5.60
8.08	4.56	48.5	5.59
10.8	4.86	51.2	5.56
13.5	5.11	53.9	5.53
16.2	5.29	56.5	5.50
18.8	5.42	59.2	5.48
21.5	5.53	61.9	5.44
24.2	5.60	64.6	5.41
26.9	5.65	67.3	5.38
29.6	5.67		
32.3	5.67		
35.0	5.66		
37.7	5.65		

$\Delta t_0 = 5.85 \cdot 10^{-6}$ s
$\varepsilon_{10} = 1810$

$k_{12,10} = 9.71 \cdot 10^4$ s^{-1}
$k_{10,11} = 2.27 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 21 : Stoßrohrthermolyse von 12 bei T_2 = 663.2 K

$[12]_{01} = 2.52 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$P_1 = 69.7$ Torr
$T_1 = 293.6$ K
$I_0 = 4161$ mV
$T_2 = 663.2$ K
2/1 = 2414

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	2.02	73.1	4.30
2.92	2.79	76.0	4.26
5.85	3.43	79.0	4.22
8.77	3.95	81.9	4.21
11.7	4.23	84.8	4.17
14.6	4.43	87.7	4.14
17.5	4.55	90.7	4.11
20.5	4.65	93.6	4.09
23.4	4.72	96.5	4.05
26.3	4.75	99.4	4.02
29.2	4.75	102	3.99
32.2	4.75	105	3.96
35.1	4.74	108	3.92
38.0	4.72	111	3.89
40.9	4.68	114	3.86
43.9	4.65	117	3.84
46.8	4.62	120	3.80
49.7	4.58	123	3.77
52.6	4.55	126	3.74
55.6	4.52	129	3.71
58.5	4.49	132	3.68
61.4	4.46	135	3.67
64.3	4.42	137	3.65
67.3	4.39		
70.2	4.33		

$\Delta t_0 = 4.30 \cdot 10^{-6}$ s
$\varepsilon_{10} = 2050$

$k_{12,10} = 1.12 \cdot 10^5$ s^{-1}
$k_{10,11} = 2.73 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 22 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 673.4 K

$[12]_{o1}$ = $2.66 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 101,3 Torr
T_1 = 293.6 K
I_o = 4366 mV
T_2 = 673.4 K
2/1 = 2435

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.06	206	2.16
8.24	4.32	214	2.11
16.5	4.29	223	2.04
24.7	4.21	231	1.98
33.0	4.12	239	1.93
41.2	3.99	247	1.87
49.5	3.85	255	1.81
57.7	3.74	264	1.75
65.9	3.63	272	1.69
74.2	3.52	280	1.65
82.4	3.40	288	1.60
90.7	3.29	297	1.54
98.9	3.19	305	1.50
107	3.10	313	1.49
115	3.01	321	1.44
124	2.91	330	1.38
132	2.82	338	1.33
140	2.74	346	1.29
148	2.66	354	1.25
157	2.59	363	1.20
165	2.52	371	1.15
173	2.44	379	1.12
181	2.37	387	1.08
190	2.29	396	1.04
198	2.23		

Δt_o = $1.5 \cdot 10^{-5}$ s
ε_{10} = 1790

$k_{12,10}$ = $1.45 \cdot 10^5$ s^{-1}
$k_{10,11}$ = $3.7 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 23 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 674.4 K

$[12]_{01} = 3.11 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$P_1 = 108.2$ Torr
$T_1 = 294.1$ K
$I_o = 4086$ mV
$T_2 = 674.4$ K
2/1 = 2.435

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	5.08	340	1.47
13.6	5.30	354	1.39
27.2	5.01	368	1.32
40.8	4.74	381	1.26
54.5	4.46	395	1.20
68.1	4.24	408	1.15
81.7	4.03	422	1.08
95.3	3.82	436	1.01
109	3.62	449	0.95
123	3.46	463	0.90
136	3.28	476	0.85
150	3.11	490	0.80
163	2.95	504	0.76
177	2.80	517	0.72
191	2.65	531	0.67
204	2.52	545	0.62
218	2.40	558	0.59
231	2.28	572	0.56
245	2.16	585	0.54
259	2.05	599	0.51
272	1.94	613	0.49
286	1.83	626	0.47
299	1.73	640	0.45
313	1.63	653	0.42
327	1.55	667	0.41

$\Delta t_o = 1.52 \cdot 10^{-6}$ s
$\varepsilon_{10} = 1790$

$k_{12,10} = 1.60 \cdot 10^6$ s^{-1}
$k_{10,11} = 3.92 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 24 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 691.5 K

$[12]_{01} = 2.81 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$P_1 = 96.4$ Torr
$T_1 = 294.1$ K
$I_o = 4128$ mV
$T_2 = 691.5$ K
2/1 = 2.471

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.87	167	1.88
8.37	5.06	176	1.78
16.7	4.87	184	1.68
25.1	4.69	192	1.60
33.5	4.48	201	1.51
41.8	4.28	209	1.43
50.2	4.04	217	1.35
58.6	3.79	226	1.30
66.9	3.60	234	1.23
75.3	3.42	243	1.17
83.7	3.24	251	1.10
92.0	3.05		
100	2.89		
109	2.73		
117	2.60		
125	2.48		
134	2.36		
142	2.24		
151	2.13		
159	2.00		

$\Delta t_o = 1.79 \cdot 10^{-5}$ s
$\varepsilon_{10} = 2100$
$k_{12,10} = 1.24 \cdot 10^5$ s^{-1}
$k_{10,11} = 6.47 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 25 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 697.8 K

$[12]_{01} = 2.76 \cdot 10^{-6}$ $\quad$ $I_o = 4246$ mV

$p_1 = 96.3$ Torr $\quad$ $T_2 = 697.8$ K

$T_1 = 294.1$ K $\quad$ 2/1 = 2.484

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.10	112	1.91
5.6	4.08	118	1.82
11.2	3.97	123	1.74
16.8	3.82	129	1.67
22.4	3.63	134	1.59
28.0	3.49	140	1.52
33.6	3.36	146	1.46
39.2	3.23	151	1.39
44.8	3.12	157	1.34
50.4	3.01	162	1.29
56.0	2.88	168	1.24
61.6	2.76	174	1.19
67.2	2.64	179	1.14
72.8	2.54	185	1.09
78.4	2.44		
84.0	2.33		
89.6	2.24		
95.2	2.14		
101	2.07		
106	1.99		

$\Delta t_o = 1.77 \cdot 10^{-5}$ s $\quad$ $k_{12,10} = 1.77 \cdot 10^5$ s^{-1}

$\varepsilon_{10} = 1990$ $\quad$ $k_{10,11} = 7.42 \cdot 10^3$ s^{-1}

Tabelle ST 26 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 712.0 K

$[12]_{01} = 2.76 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$P_1 = 83.1$ Torr
$T_1 = 293.9$ K
$I_0 = 4267$ mV
$T_2 = 712.0$ K
2/1 = 2.513

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.69	169	0.84
5.62	4.72	174	0.79
11.2	4.50	180	0.74
16.9	4.25	185	0.71
22.5	4.00	191	0.67
28.1	3.77	197	0.62
33.7	3.55	202	0.58
39.3	3.36	208	0.53
44.9	3.17	213	0.50
50.6	2.97	219	0.47
56.2	2.79	225	0.44
61.8	2.59	230	0.41
67.4	2.41	236	0.38
73.0	2.23	242	0.35
78.6	2.07	247	0.32
84.3	1.95	253	0.30
89.9	1.83	258	0.28
95.5	1.72	264	0.26
101	1.62	270	0.25
107	1.52	275	0.23
112	1.44	281	0.21
118	1.36	286	0.20
124	1.30	292	0.18
129	1.22	298	0.17
135	1.15	303	0.16
140	1.09		
146	1.04		
152	0.99		
157	0.94		
163	0.88		

$\Delta t_0 = 1.03 \cdot 10^{-5}$ s
$\varepsilon_{10} = 1990$
$k_{12,10} = 2.5 \cdot 10^5$ s^{-1}
$k_{10,11} = 1.11 \cdot 10^4$ s^{-1}

Tabelle ST 27 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 716.3 K

$[12]_{o1}$ = $2.59 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 77.1 Torr
T_1 = 293.1 K
I_o = 4000 mV
T_2 = 716.3 K
2/1 = 2.526

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.39	85.7	1.66
5.71	4.45	91.4	1.56
11.4	4.22	97.1	1.46
17.1	3.88	103	1.37
22.9	3.61	109	1.29
28.6	3.41	114	1.22
34.3	3.19	120	1.14
40.0	2.99	126	1.06
45.7	2.78	131	0.99
51.4	2.57	137	0.90
57.1	2.39		
62.9	2.25		
68.6	2.08		
74.3	1.92		
80.0	1.81		

Δt_o = $5.47 \cdot 10^{-6}$ s
ε_{10} = 1930

$k_{12,10}$ = $4.58 \cdot 10^5$ s^{-1}
$k_{10,11}$ = $1.22 \cdot 10^4$ s^{-1}

Tabelle ST 28 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 724.7 K

$[12]_{01}$ = $2.38 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 79.3 Torr
T_1 = 293.0 K

I_0 = 4282 mV
T_2 = 724.7 K
2/1 = 2.542

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	3.81	51.6	1.88
3.44	3.94	55.0	1.78
6.88	3.84	58.5	1.70
10.3	3.65	61.9	1.60
13.8	3.49	65.3	1.51
17.2	3.30	68.8	1.43
20.6	3.15	72.2	1.35
24.1	2.98	75.7	1.28
27.5	2.83	79.1	1.21
31.0	2.65	82.5	1.15
34.4	2.52	86.0	1.10
37.8	2.38	89.4	1.05
41.3	2.25	92.9	1.00
44.7	2.12	96.3	0.95
48.1	2.00		

Δt_0 = $7.53 \cdot 10^{-6}$ s
ε_{10} = 1960

$k_{12,10}$ = $2.89 \cdot 10^5$ s^{-1}
$k_{10,11}$ = $1.61 \cdot 10^4$ s^{-1}

Tabelle ST 29 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 736.4 K

$[12]_{01} = 2.95 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$P_1 = 75.5$ Torr
$T_1 = 293.5$ K

$I_0 = 4109$ mV
$T_2 = 736.4$ K
2/1 = 2.562

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.78	52.0	1.68
3.46	4.85	55.4	1.56
6.93	4.53	58.9	1.46
10.4	4.16	62.4	1.36
13.9	3.86	65.8	1.28
17.3	3.61	69.3	1.19
20.8	3.38	72.8	1.11
24.3	3.16	76.2	1.03
27.7	2.97	79.7	0.96
31.2	2.76	83.2	0.89
34.6	2.58		
38.1	2.37		
41.6	2.19		
45.0	2.02		
48.5	1.83		

$\Delta t_0 = 2.85 \cdot 10^{-6}$ s
$\varepsilon_{10} = 1840$

$k_{12,10} = 8.68 \cdot 10^5$ s^{-1}
$k_{10,11} = 2.13 \cdot 10^4$ s^{-1}

Tabelle ST 30 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 738.5 K

$[12]_{o1}$ = $3.68 \cdot 10^{-6}$ mol/l
P_1 = 70.0 Torr
T_1 = 293.5 K

I_o = 4219 mV
T_2 = 738.5 K
2/1 = 2.565

t/μs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/μs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.69	52.0	1.72
3.47	4.79	55.5	1.60
6.94	4.47	59.0	1.47
10.4	4.15	62.4	1.36
13.9	3.94	65.9	1.27
17.3	3.69	69.4	1.17
20.8	3.45	72.8	1.08
24.3	3.23	76.3	1.00
27.7	3.03	79.8	0.93
31.2	2.84		
34.7	2.61		
38.1	2.39		
41.6	2.18		
45.1	2.00		
48.5	1.85		

Δt_o = $1.61 \cdot 10^{-5}$ s
ε_{10} = 1810

$k_{12,10}$ = $1.37 \cdot 10^5$ s^{-1}
$k_{10,11}$ = $2.26 \cdot 10^4$ s^{-1}

Tabelle ST 31 : Stoßrohrthermolyse von $\underline{\underline{12}}$ bei T_2 = 757.6 K

$[12]_{01} = 3.40 \cdot 10^{-6}$ mol/l
$P_1 = 64.5$ Torr
$T_1 \cong 293.5$ K
$I_0 = 3980$ mV
$T_2 = 757.6$ K
2/1 = 2.599

t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$	t/µs	$E_1/d \cdot 10^3$
0.0	4.36	26.4	2.00
1.76	4.37	28.2	1.86
3.52	4.26	29.9	1.74
5.28	4.08	31.7	1.61
7.04	3.87	33.4	1.51
8.80	3.65	35.2	1.41
10.6	3.41	37.0	1.31
12.3	3.23	38.7	1.22
14.1	3.06	40.5	1.13
15.8	2.87	42.2	1.06
17.6	2.71	44.0	0.98
19.4	2.55	45.8	0.90
21.1	2.39	47.5	0.85
22.9	2.26	49.3	0.80
24.6	2.12	51.1	0.76

$\Delta t_0 = 6.04 \cdot 10^{-6}$ s
$\varepsilon_{10} = 1830$

$k_{12,10} = 3.70 \cdot 10^5$ s^{-1}
$k_{10,11} = 3.53 \cdot 10^4$ s^{-1}

Anhang II:

Thermolyse von 22 mit Butadien

Kinetisches Schema:

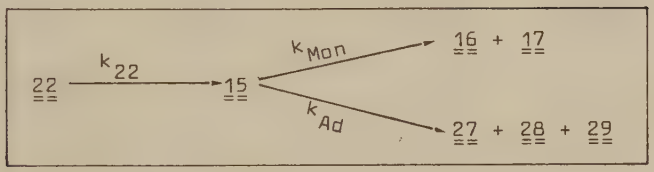


Tabelle BUT 1: Thermolyse von 22 mit Butadien bei 45.43°C

t/s	22/GCE	16/GCE	17/GCE
0	11755		
150	11880	128	192
2400	11293	198	299
6500	10629	340	462
13700	9227	375	794
15500	9127	1145	874
78600	3301	1169	2672
80500	3158	1466	2727
184900	674	1476	3420
186000	572	1608	3443
243500	315	1542	3597

$k_{22} = 1.626 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad k_{Mon} = 7.09 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$

$k_{Ad} \cdot [But] = 9.17 \cdot 10^{-6}$ mol/l s $\quad [But] = 1.30 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$k_{Mon}/k_{Ad} = 1.01 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Tabelle BUT 2: Thermolyse von 22 mit Butadien bei 55.55°C

t/s	22/GCE	16/GCE	17/GCE
150	10209	74	172
1700	9520	202	471
3400	8469	336	783
6000	7355	527	1229
9000	6270	741	1729
12000	5185	928	2166
16700	3914	1147	2677

$k_{22} = 5.805 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad k_{Mon} = 3.29 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

$k_{Ad} \cdot [But] = 2.52 \cdot 10^{-5}$ mol/l s $\quad [But] = 1.38 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$k_{Mon}/k_{Ad} = 1.81 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Tabelle BUT 3: Thermolyse von 22 mit Butadien bei 55.72°C

t/s	22/GCE	16/GCE	17/GCE
0	11023		
150	10969	102	237
1700	9976	318	743
3500	8970	540	1259
7000	7229	945	2206
11000	5652	1334	3113
14300	4747	1592	3714
17000	4026	1778	4149
75900	71	2820	6576

$k_{22} = 5.947 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad k_{Mon} = 4.81 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

$k_{Ad} \cdot [But] = 1.13 \cdot 10^{-5}$ mol/l s $\quad [But] = 3.98 \cdot 10^{-3}$ mol/l

$k_{Mon}/k_{Ad} = 1.69 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Tabelle BUT 4: Thermolyse von 22 mit Butadien bei 60.38°C

t/s	22/GCE	16/GCE	17/GCE
0	20289		
150	20111	161	375
1700	17173	497	1159
3400	14420	898	2095
5000	12224	1164	2717
7000	9946	1462	3410
9000	8148	1670	3897
14000	5019	2201	5134

$k_{22} = 1.005 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $\quad k_{Mon} = 4.51 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

$k_{Ad} \cdot [But] = 5.54 \cdot 10^{-5}$ mol/l s $\quad [But] = 2.59 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$k_{Mon}/k_{Ad} = 2.11 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Tabelle BUT 5: Thermolyse von 22 mit Butadien bei 60.43°C

t/s	22/GCE	16/GCE	17/GCE
0	19791		
150	19548	210	489
1700	16727	827	1930
3400	13353	1303	3041
5000	11622	1749	4080
7000	9655	2267	5290
9000	7752	2640	6160
11000	6066	2878	6715

$k_{22} = 1.059 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $\quad k_{Mon} = 7.15 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

$k_{Ad} \cdot [But] = 3.43 \cdot 10^{-5}$ mol/l s $\quad [But] = 1.02 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$k_{Mon}/k_{Ad} = 2.12 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Tabelle BUT 6: Thermolyse von 22 mit Butadien bei 69.28°C

t/s	22/GCE	16/GCE	17/GCE
0	21500		
150	20862	255	568
1000	15868	1059	2356
2400	10659	2005	4462
3900	6993	2711	6034

$k_{22} = 2.898 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $k_{Mon} = 1.65 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{Ad} \cdot [But] = 1.24 \cdot 10^{-4}$ mol/l s $[But] = 2.55 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$k_{Mon}/k_{Ad} = 3.39 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Tabelle BUT 7: Thermolyse von 22 mit Butadien bei 69.40°C

t/s	22/GCE	16/GCE	17/GCE
0	21163		
150	20425	304	676
1000	15978	1153	2567
2400	10784	2266	5044
3935	7143	3023	6730

$k_{22} = 2.775 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $k_{Mon} = 1.83 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{Ad} \cdot [But] = 9.46 \cdot 10^{-4}$ mol/l s $[But] = 1.95 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$k_{Mon}/k_{Ad} = 3.78 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Tabelle BUT 8: Thermolyse von 22 mit Butadien bei 69.40°C

t/s	22/GCE	16/GCE	17/GCE
0	21251		
150	20469	352	784
1000	15783	1372	3054
2400	10561	2670	5944
3900	6862	3547	7893

$k_{22} = 2.905 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $k_{Mon} = 2.20 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{Ad} \cdot [But] = 7.10 \cdot 10^{-5}$ mol/l s $[But] = 1.14 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$k_{Mon}/k_{Ad} = 3.54 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Tabelle BUT 9: Thermolyse von 22 mit Butadien bei 82.96°C

t/s	22/GCE	16/GCE	17/GCE
0	21490		
150	18256	920	2048
1000	6314	3532	7862
2400	1224	4771	10619

$k_{22} = 1.198 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$ $k_{Mon} = 8.75 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{Ad} \cdot [But] = 3.23 \cdot 10^{-4}$ mol/l s $[But] = 2.54 \cdot 10^{-2}$ mol/l

$k_{Mon}/k_{Ad} = 6.64 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Tabelle k_{22} 10: Thermolyse bei 69.40°C

t/s	0	150	1000	2400
22/GCE	20537	19770	15268	10316

$k_{22} = 2.882 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

Tabelle k_{22} 11: Thermolyse bei 82.92°C

t/s	0	150	1000	2400
22/GCE	21490	17898	6325	1142

$k_{22} = 1.22 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Tabelle k_{22} 12: Thermolyse bei 94.58°C

t/s	0	150	700	1900
22/GCE	20833	11654	1385	0

$k_{22} = 3.87 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Tabelle k_{22} 13: Thermolyse bei 94.58°C

t/s	0	150	700	1900
22/GCE	21179	11910	1443	0

$k_{22} = 3.84 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Anhang III:

Thermolyse von 22 unter Sauerstoff

Kinetisches Schema:

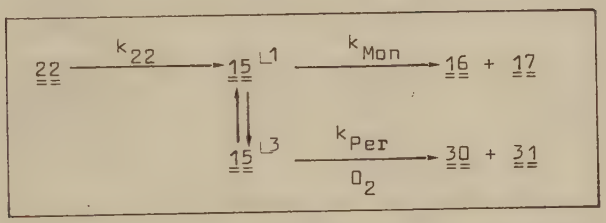


Tabelle PER 1: Thermolyse von 22 unter Sauerstoff bei 58.66°C

t/s	$[22] \cdot 10^8$ mol/l	$[(16+17)] \cdot 10^8$ mol/l
0	147.5	-
140	144.5	
1190	125.1	0.744
3990	105.0	1.029
6990	80.48	1.832
9990	61.09	2.666
12990	47.45	3.091
15990	36.39	4.735
18990	27.87	9.851
21990	21.98	16.52
24990	16.69	21.08

$[O_2]_o = 1.101 \cdot 10^{-6}$ mol/l $\quad k_{22} = 8.721 \cdot 10^{-5}$ s^{-1}

$P_{SF_6} = 133.8$ Torr $\quad k_{Mon}/k_{Per} = 1.72 \cdot 10^{-8}$ mol/l

Tabelle PER 2: Thermolyse von 22 unter Sauerstoff bei 66.42°C

t/s	$[22] \cdot 10^8$ mol/l	$[(16+17)] \cdot 10^8$ mol/l
0	158.4	
140	154.5	0.172
990	126.7	0.989
1990	103.0	1.864
3490	74.91	3.285
4990	53.34	4.286
6990	34.76	5.977
8990	22.56	8.222
10990	14.78	14.72
12990	9.420	19.41

$[O_2]_o = 1.30 \cdot 10^{-6}$ mol/l $\quad k_{22} = 2.168 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}

$P_{SF_6} = 134.9$ Torr $\quad k_{Mon}/k_{Per} = 2.22 \cdot 10^{-8}$ mol/l

Tabelle PER 3: Thermolyse von $\underline{\underline{22}}$ unter Sauerstoff bei 70.37°C

t/s	$[\underline{\underline{22}}] \cdot 10^8$ mol/l	$[(\underline{\underline{16}}+\underline{\underline{17}})] \cdot 10^8$ mol/l
0	114.6	
140	111.3	0.453
790	88.54	1.154
1390	72.29	1.800
1990	59.18	2.677
2990	42.11	3.492
3690	32.79	4.560
4290	26.89	5.240
4890	22.04	5.396
5890	15.96	6.696
6990	11.17	7.695
7990	7.616	9.202
8990	5.608	10.30
9990	4.251	12.15

$[O_2]_o = 1.00 \cdot 10^{-6}$ mol/l $\quad k_{22} = 3.346 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$P_{SF_6} = 138.1$ Torr $\quad k_{Mon}/k_{Per} = 2.53 \cdot 10^{-8}$ mol/l

Tabelle PER 4: Thermolyse von $\underline{\underline{22}}$ unter Sauerstoff bei 77.37°C

t/s	$[\underline{\underline{22}}] \cdot 10^8$ mol/l	$[(\underline{\underline{16}}+\underline{\underline{17}})] \cdot 10^8$ mol/l
0		
690	66.15	3.055
1390	40.46	5.632
1990	25.84	7.663
2590	16.90	9.914
3190	10.92	12.00
3990	5.988	14.58
4790	3.378	16.67

$[O_2]_o = 9.37 \cdot 10^{-7}$ mol/l $\quad k_{22} = 7.277 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}

$P_{SF_6} = 136.7$ Torr $\quad k_{Mon}/k_{Per} = 4.17 \cdot 10^{-8}$ mol/l

Tabelle PER 5: Thermolyse von $\underline{\underline{22}}$ unter Sauerstoff bei 80.89°C

t/s	$[\underline{\underline{22}}] \cdot 10^8$ mol/l	$[(\underline{\underline{16}}+\underline{\underline{17}})] \cdot 10^8$ mol/l
0	120.2	
140	101.6	0.843
540	66.48	2.852
940	44.58	4.625
1590	22.41	6.462
2040	14.20	7.069
2590	7.563	7.449
3190	4.092	7.710
3990	1.657	7.969

$[O_2]_o = 1.44 \cdot 10^{-6}$ mol/l $\quad k_{22} = 1.066 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}

$P_{SF_6} = 139.7$ Torr $\quad k_{Mon}/k_{Per} = 5.75 \cdot 10^{-8}$ mol/l

Tabelle PER 6: Thermolyse von $\underline{\underline{22}}$ unter Sauerstoff bei 82.06°C

t/s	$[\underline{\underline{22}}] \cdot 10^8$ mol/l	$[(\underline{\underline{16}}+\underline{\underline{17}})] \cdot 10^8$ mol/l
0	116.6	
140	96.74	1.172
640	53.97	5.309
1140	30.00	9.066
1640	16.21	12.87
2140	9.106	15.95
2640	4.967	19.09
3140	2.621	20.27
3640	1.457	21.31

$[O_2]_o = 9.57 \cdot 10^{-6}$ mol/l $\quad k_{22} = 1.199 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}

$P_{SF_6} = 139.0$ Torr $\quad k_{Mon}/k_{Per} = 5.36 \cdot 10^{-8}$ mol/l

Tabelle PER 7: Thermolyse von $\underline{\underline{22}}$ unter Sauerstoff bei 86.38°C

t/s	$[\underline{\underline{22}}] \cdot 10^8$ mol/l	$[(\underline{\underline{16}}+\underline{\underline{17}})] \cdot 10^8$ mol/l
0	116.8	
140	90.67	2.615
540	43.15	8.988
940	20.35	14.48
1340	9.816	18.23
1740	4.747	21.43
2140	2.244	22.19

$[O_2]_o = 9.90 \cdot 10^{-7}$ mol/l $\quad k_{22} = 1.846 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}

$P_{SF_6} = 139.4$ Torr $\quad k_{Mon}/k_{Per} = 8.36 \cdot 10^{-8}$ mol/l

Tabelle PER 8: Thermolyse von 22 unter Sauerstoff bei 96.93°C

t/s	$[22] \cdot 10^8$ mol/l	$[(16+17)] \cdot 10^8$ mol/l
0	122.3	
90	75.93	5.715
440	12.18	19.62
790	1.915	23.48
1140	0.306	23.80

$[O_2]_o = 1.18 \cdot 10^{-6}$ mol/l $\quad k_{22} = 5.257 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}

$P_{SF_6} = 144.0$ Torr $\quad k_{Mon}/k_{Per} = 1.36 \cdot 10^{-7}$ mol/l

Tabelle PER 9: Thermolyse von 22 unter Sauerstoff bei 96.96°C

t/s	$[22] \cdot 10^8$ mol/l	$[(16+17)] \cdot 10^8$ mol/l
0	103.7	
90	63.93	6.515
440	10.26	24.02
740	2.045	27.92
1090	0.298	28.81

$[O_2]_o = 8.48 \cdot 10^{-7}$ mol/l $\quad k_{22} = 5.294 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}

$P_{SF_6} = 142.5$ Torr $\quad k_{Mon}/k_{Per} = 1.39 \cdot 10^{-7}$ mol/l

Anhang IV:

Thermolyse von $\underline{\underline{11}}$ unter Sauerstoff

Kinetisches Schema:

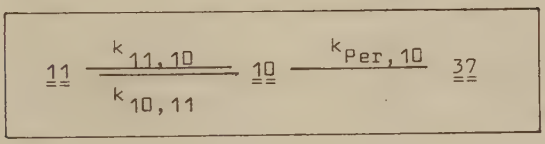


Tabelle PER_{10}_1: Thermolyse von $\underline{\underline{11}}$ unter O_2 bei 188.44°C

t/s	$\underline{\underline{11}}$/GCE
0	41663
140	41459
3190	39662
8890	36890
19290	32590
77590	15639
85312	14122
91790	13071

$k_{Ges} = 1.257 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad k_{Per,10} = 88.4\ l/mol\ s$

$[O_2] = 4.30 \cdot 10^{-3}$ mol/l $\quad [\underline{\underline{11}}]_o = 2.44 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Tabelle PER_{10} 2: Thermolyse von $\underline{\underline{11}}$ unter O_2 bei 199.45°C

t/s	$\underline{\underline{11}}$/GCE
0	42090
140	41553
4390	36895
9790	31991
14240	28637
21590	23189
25090	21106
84690	4363
91690	3585
166990	427

$k_{Ges} = 2.707 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad k_{Per,10} = 111\ l/mol\ s$

$[O_2] = 4.26 \cdot 10^{-3}$ mol/l $\quad [\underline{\underline{11}}] = 2.40 \cdot 10^{-6}$

Tabelle PER_{10} 3: Thermolyse von $\underline{\underline{11}}$ unter O_2 bei 212.95°C

t/s	$\underline{\underline{11}}$/GCE
0	41910
140	41448
1490	38220
4990	30134
9490	22570
13490	17469
17500	13339
20790	10822
28743	6810

$k_{Ges} = 6.519 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad k_{Per,10} = 154\ l/mol\ s$

$[O_2] = 4.11 \cdot 10^{-3}$ mol/l $\quad [\underline{\underline{11}}]_0 = 2.31 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Tabelle PER_{10} 4: Thermolyse von $\underline{\underline{11}}$ unter O_2 bei 224.13°C

t/s	$\underline{\underline{11}}$/GCE
0	38227
140	37763
1840	30335
4090	22934
7040	16042
10790	10084
13890	6868
16290	5092

$k_{Ges} = 12.37 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad k_{Per,10} = 201\ l/mol\ s$

$[O_2] = 4.03 \cdot 10^{-3}\ mol/l$ $\quad [\underline{\underline{11}}]_o = 2.26 \cdot 10^{-6}\ mol/l$

Tabelle PER_{10} 5: Thermolyse von $\underline{\underline{11}}$ unter O_2 bei 237.36°C

t/s	$\underline{\underline{11}}$/GCE
0	32827
140	31910
990	25416
2490	17587
4290	11238
5990	7447
12290	1470

$k_{Ges} = 3.813 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad k_{Per,10} = 280\ l/mol\ s$

$[O_2] = 0.52 \cdot 10^{-3}\ mol/l$ $\quad [\underline{\underline{11}}]_o = 2.38 \cdot 10^{-6}\ mol/l$

Tabelle PER_{10} 6: Thermolyse von $\underline{\underline{11}}$ unter O_2 bei 237.36°C

t/s	$\underline{\underline{11}}$/GCE
0	35132
140	35048
3090	31128
4990	29028
9190	24761
12690	21641
18990	17042

$k_{Ges} = 25.00 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad k_{Per,10} = 273\ l/mol\ s$

$[O_2] = 3.98 \cdot 10^{-3}\ mol/l$ $\quad [\underline{\underline{11}}]_o = 2.31 \cdot 10^{-6}\ mol/l$

Tabelle Per_{10} 7: Thermolyse von $\underline{\underline{11}}$ unter O_2 bei 247.98°C

t/s	$\underline{\underline{11}}$/GCE
0	38388
140	36200
1440	20547
3290	9185
4740	4840
6890	1923

$k_{Ges} = 43.54 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad k_{Per,10} = 357\ l/mol\ s$

$[O_2] = 3.88 \cdot 10^{-3}\ mol/l$ $\quad [\underline{\underline{11}}]_o = 2.22 \cdot 10^{-6}\ mol/l$

Anhang V:

Thermolyse von 23

Kinetisches Schema:

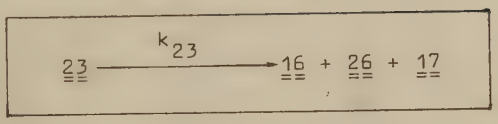


Tabelle AK 1: Thermolyse von 23 bei 96.39°C

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	26/GCE
0	12970	-	-	-
150	12992	51	19	-
1300	12599	217	144	-
5500	11664	647	585	-
10300	10724	1105	1054	12
16500	9559	1639	1600	20
21000	8890	1992	1976	39
24000	8413	2193	2225	47
86700	2647	4870	5032	85

$r^2 = 0.9999$ $\quad k_{23} = 1.831 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

$[23]_0 = 1.59 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Tabelle AK 2: Thermolyse von 23 bei 108.61°C

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	26/GCE
0	12995			
150	12956	86	53	-
700	12541	289	209	
2000	11623	683	619	20
5000	9927	1515	1459	33
10000	7648	2593	2631	62
15000	5820	3423	3497	74
20000	4441	4081	4178	87
25100	3438	4575	4696	99
29000	2759	4864	5050	95

$r^2 = 0.9999$ $\quad k_{23} = 5335 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

$[23]_o = 1.55 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Tabelle AK 3: Thermolyse von 23 bei 117.29°C

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	26/GCE
0	13153	-	-	-
150	12955	136	33	-
700	12179	516	476	9
2000	10521	1283	1236	20
4000	8517	2270	2284	40
6000	6710	3070	3078	75
8000	5426	3692	3752	86
10000	4374	4189	4305	94
12000	3476	4623	4691	101
14000	2787	4925	5083	104
16000	2261	5189	5354	114
18000	1793	5416	5547	114

$r^2 = 0.99994$ $\quad k_{23} = 1.106 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$[23]_o = 1.58 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Tabelle AK 4: Thermolyse von 23 bei 126.96°C

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	26/GCE
0	5356			
140	5128	78	76	
1790	3503	850	899	26
3790	2212	1480	1570	37
5590	1408	1840	1919	44
7790	832	2125	2203	47
9190	600	2222	2297	49

$r^2 = 0.9999$ $\quad k_{23} = 2.383 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$[23]_o = 1.38 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Tabelle AK 5: Thermolyse von 23 bei 139.37°C

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	26/GCE
0	12888			
150	11805	561	531	
600	8960	1899	1871	37
1100	6533	3037	3012	99
1600	4809	3852	3838	118
2100	3583	4470	4439	137
2700	2487	4990	5015	147
3200	1820	5298	5335	156

$r^2 = 0.99994$ $\quad k_{23} = 6.113 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$[23]_o = 1.55 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Tabelle AK 6: Thermolyse von 23 bei 150.05°C

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	23/GCE
0	13301			
150	11008	1225	1107	30
600	6181	3550	3483	120
1100	3206	4945	4952	159
1600	1685	5689	5742	167
2200	778	6132	6206	180
2700	416	6288	6380	168
3800	123	6427	6602	157
5500		6481	6677	125

$r^2 = 0.99996$ $\quad k_{23} = 1.287 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

$[23]_0 = 1.54 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Tabelle AK 7: Thermolyse von 23 bei 160.65°C

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	26/GCE
0	12836			
150	8659	2084	1988	90
600	2677	4984	5106	173
1100	700	5912	5954	179
1600	194	6165	6202	162

$r^2 = 0.99994$ $\quad k_{23} = 2.627 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

$[23]_0 = 1.53 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Tabelle AK 8: Thermolyse von 23 bei 171.07°C

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	26/GCE
0	11940			
100	7154	2452	2278	103
550	739	5559	5624	186
1000	74	5873	5890	148

$r^2 = 0.99999$ $k_{23} = 5.076 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

$[23]_0 = 1.38 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Tabelle AK 9: Thermolyse von 23 bei 181.78°C

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	26/GCE
0	10458			
50	6462	2054	1892	93
450	137	5124	5057	148
1000		5189	5130	63

$r^2 = 1.0$ $k_{23} = 9.629 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

$[23]_0 = 1.21 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Anhang VI:

Thermolyse von 26

Kinetisches Schema:

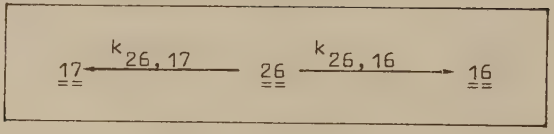


Tabelle VC 1: Thermolyse von 26 bei 150.54°C

t/s	26/GCE	16/GCE	17/GCE	16/17
0	21437			
140	20948	62	379	(6.11)
690	19282	241	1820	7.55
1690	16251	571	4168	7.30
2790	13532	860	6315	7.34
3990	11173	1109	8346	7.53
5690	8498	1498	10655	(7.11)
9190	4805	1809	13611	7.52

r = 0.99997

$\overline{16/17}$ = 7.45 ± 0.11

$k_{26} = 1.629 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{26,16} = 1.93 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

$k_{26,17} = 1.44 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

Tabelle VC 2: Thermolyse von 26 bei 163.62°C

t/s	26/GCE	16/GCE	17/GCE	16/17
0	21938			
140	20484	197	1173	(5.95)
690	15730	803	4977	6.20
1490	10715	1497	9126	6.10
2090	7847	1868	11269	6.03
2690	5918	2111	12965	6.14
3590	3788	2397	14603	6.09
4790	2148	2615	16044	6.14

$r = 0.99995$

$\overline{16/17} = 6.12 \pm 0.06$

$k_{26} = 4.864 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{26,16} = 6.84 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

$k_{26,17} = 4.18 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

Tabelle VC 3: Thermolyse von 26 bei 175.81°C

t/s	26/GCE	16/GCE	17/GCE	16/17
0	21155			
140	17824	561	2740	(4.88)
690	8831	1916	9721	5.07
1290	4180	2674	13522	5.06
1890	1972	3013	15359	5.10
2590	868	3214	16302	5.07

$r = 0.99999$

$\overline{16/17} = 5.08 \pm 0.02$

$k_{26} = 1.257 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

$k_{26,16} = 2.07 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{26,17} = 1.05 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Tabelle VC 4: Thermolyse von 26 bei 182.97°C

t/s	26/GCE	16/GCE	17/GCE	16/17
0	20622			
140	15391	972	4297	4.42
590	5934	2644	11816	4.47
1090	1950	3320	14912	4.49
1590	713	3480	15918	4.57
2690	115	3682	16429	4.46
3890	62	3663	16330	4.45

r = 0.99997

$\overline{16/17}$ = 4.49 ± 0.05

$k_{26} = 2.130 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

$k_{26,16} = 3.88 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{26,17} = 1.74 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Tabelle VC 5: Thermolyse von 26 bei 195.48°C

t/s	26/GCE	16/GCE	17/GCE	16/17
0	20645			
140	9766	2274	8586	3.78
690	591	4098	15425	3.76
1590	76	4284	15886	(3.71)
2290	80	4320	15754	(3.65)

r = 0.99997

$\overline{16/17}$ = 3.77

$k_{26} = 5.358 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

$k_{26,16} = 1.12 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

$k_{26,17} = 4.23 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Tabelle VC 6: Thermolyse von 26 bei 205.91°C

t/s	26/GCE	16/GCE	17/GCE	16/17
0	27878			
140	5865	5112	16898	3.31
670	138	6497	21110	3.24
1290	111	6630	20894	3.15
2190	117	6871	20897	3.04

$r = 0.99997$

$\overline{16/17} = 3.33$

$k_{26} = 1.113 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$

$k_{26,16} = 2.57 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

$k_{26,17} = 8.56 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

Anhang VII:

Thermolyse von 23 unter Sauerstoff

Kinetisches Schema:

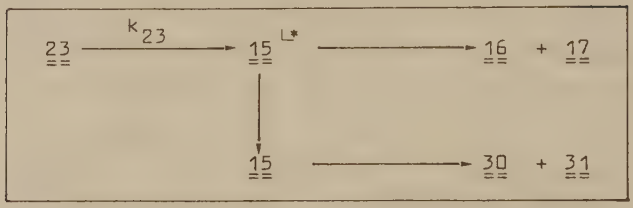


Tabelle CA 1: Thermolyse von 23 unter Sauerstoff bei T=127°C

p_{SF_6} = 581.1

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	%17
0	21581			
140	20891	185	101	(35.30)
690	18330	945	609	(39.17)
1590	14706	2028	1349	39.94
2590	11590	2988	1976	39.80
3990	8343	4017	2650	39.75
4990	6534	4572	3067	40.15

$k_{23} = 2.391 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $\quad k_{16+17} = 1.233 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{30+31} = 1.159 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $\quad U/A = 1.06$

$\overline{\%17} = 42.3 \pm 0.3$

Tabelle CA 2: Thermolyse von 23 unter Sauerstoff bei T = 127°C

p_{SF_6} = 465.7

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	%17
0	21554			
140	20789	190	122	(39.07)
690	18274	990	710	(41.77)
1590	14751	2117	1536	42.04
2590	11630	3124	2336	42.78
4640	7075	4563	3312	42.06
5190	6169	4852	3572	42.40
7190	3841	5605	4129	42.41
11290	1437	6361	4678	42.37
84790	-	6729	4875	42.01
85490	-	6776	4974	42.33

$k_{23} = 2.399 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $\quad k_{16+17} = 1.333 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{30+31} = 1.066 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $\quad U/A = 1.25$

$\overline{\%17} = 42.3 \pm 0.25$

Tabelle CA 3: Thermolyse von 23 unter Sauerstoff bei T = 127°C

p_{SF_6} = 355.5

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	%17
0	23386			
140	22544	220	184	(45.49)
740	19509	1215	970	(44.39)
1590	16045	2398	1937	44.68
2590	12615	3542	2862	44.69
4290	8434	4948	4010	44.77
4990	7072	5368	4345	44.74
7590	3789	6447	5213	44.70

$k_{23} = 2.393 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $\quad k_{16+17} = 1.439 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{30+31} = 9.531 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad U/A = 1.51$

$\overline{\%17} = 44.72 \pm 0.04$

Tabelle CA 4: Thermolyse von 23 unter Sauerstoff bei T = 127°C

p_{SF_6} = 291.1

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	%17
0	14728			
140	14213	155	114	(42.31)
890	11935	949	794	45.53
1590	10118	1580	1324	45.58
2790	7565	2441	2061	45.78
3990	5678	3100	2595	45.57
4990	4488	3514	2953	45.67
6390	3218	3967	3354	45.82

$k_{23} = 2.382 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $k_{16+17} = 1.523 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{30+31} = 8.60\ 10^{-5}\ s^{-1}$ U/A = 1.77

$\overline{\%17} = 45.66 \pm 0.12$

Tabelle CA 5: Thermolyse von 23 unter Sauerstoff bei T = 127°C

p_{SF_6} = 234.1

t/s	23/GCE	16/GCE	17/GCE	%17
0	14410			
140	13998	162	143	46.99
690	12139	757	657	(46.44)
1590	9808	1603	1403	46.68
2490	7955	2272	2028	47.16
3990	5553	3127	2785	47.10
4990	4347	3544	3161	47.15
6990	2690	4130	3701	47.26

$k_{23} = 2.393 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $k_{16+17} = 1.619 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{30+31} = 7.81 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ U/A = 2.07

$\overline{\%17} = 47.1 \pm /.2$

Tabelle CA 6: Thermolyse von $\underline{\underline{23}}$ unter Sauerstoff bei T = 127°C

p_{SF_6} = 198.9

t/s	$\underline{\underline{23}}$/GCE	$\underline{\underline{16}}$/GCE	$\underline{\underline{17}}$/GCE	%$\underline{\underline{17}}$
0	15982			
140	15467	185	166	47.32
690	13470	872	797	47.77
1590	10859	1839	1659	47.43
2590	8596	2686	2458	47.78
4290	5689	3744	3425	47.78
5190	4536	4139	3792	47.81
7590	2549	4885	4438	47.60

$k_{23} = 2.417 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $\quad k_{16+17} = 1.689 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{30+31} = 7.29 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad U/A = 2.32$

$\overline{\%\underline{\underline{17}}} = 47.7 \pm 0.15$

Tabelle CA 7: Thermolyse von $\underline{\underline{23}}$ unter Sauerstoff bei T = 127°C

p_{SF_6} = 149.1

t/s	$\underline{\underline{23}}$/GCE	$\underline{\underline{16}}$/GCE	$\underline{\underline{17}}$/GCE	%$\underline{\underline{17}}$
0	16447			
140	15904	207	192	(48.06)
690	13818	941	882	48.40
1590	11202	1978	1876	48.68
2590	8749	2887	2736	48.65
4390	5707	4066	3873	48.78
5290	4525	4484	4290	48.90
7290	2779	5160	4917	48.79

$k_{23} = 2.434 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$ $\quad k_{16+17} = 1.804 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$k_{30+31} = 6.30 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$ $\quad U/A = 2.87$

$\overline{\%\underline{\underline{17}}} = 48.7 \pm 0.2$

Anhang VIII:

Thermolyse von $\underline{\underline{47}}$

Kinetisches Schema:

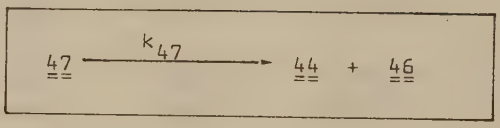


Tabelle SP 1: Thermolyse von $\underline{\underline{47}}$ bei 145.37°C

t/s	$\underline{\underline{47}}$/GCE	$\underline{\underline{46}}$/GCE	$\underline{\underline{44}}$/GCE
150	62122	127	30
1750	57336	4729	513
3900	51416	9682	912
9250	39717	20233	1956
15600	28708	29414	2711
24400	18460	38417	3333
86550	985	54872	2495

$r = 0.99997$

$k_{47} = 5.00 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

$[\underline{\underline{47}}]_o = 1.62 \cdot 10^{-6}$ mol/l

$[O_2]_o = 2.25 \cdot 10^{-2}$ mol/l

Tabelle SP 2: Thermolyse von $\underline{\underline{47}}$ bei 145.37°C

t/s	$\underline{\underline{47}}$/GCE	$\underline{\underline{46}}$/GCE	$\underline{\underline{44}}$/GCE
150	61612	303	90
1600	57240	4040	476
4000	50813	9711	899
7150	43425	16798	1559
12950	32493	26185	2411
17100	26384	31659	2787

r = 0.99999

$k_{47} = 5.00 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Anmerkung: Wie Sp 1 aber ohne O_2

Tabelle SP 3: Thermolyse von $\underline{\underline{47}}$ bei 151.21°C

t/s	$\underline{\underline{47}}$/GCE	$\underline{\underline{46}}$/GCE	$\underline{\underline{44}}$/GCE
160	60411	583	141
1400	54153	6206	656
3600	44214	14981	1603
7700	30335	27296	2590
11300	21839	34964	3195
11900	20698	36114	3245

r = 0.99999

$k_{47} = 9.15 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Tabelle SP 4: Thermolyse von $\underline{\underline{47}}$ bei 156.56°C

t/s	$\underline{\underline{47}}$/GCE	$\underline{\underline{46}}$/GCE	$\underline{\underline{44}}$/GCE
160	63654	1001	455
1000	56124	7614	1035
2600	43863	18494	2189
4600	32338	28968	3104
6300	25020	35718	3622
8900	16701	43266	4072
10000	14140	45592	4133

$r = 0.99999$

$k_{47} = 1.53 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

Tabelle SP 5: Thermolyse von $\underline{\underline{47}}$ bei 162.65°C

t/s	$\underline{\underline{47}}$/GCE	$\underline{\underline{46}}$/GCE	$\underline{\underline{44}}$/GCE
150	61031	1723	216
1600	41056	19178	2020
3150	27018	32471	3378
8150	6864	51033	4443
13500	1697	56569	3961

$r = 0.99999$

$k_{47} = 2.73 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

$[\underline{\underline{47}}]_0 = 1.66 \cdot 10^{-6}$ mol/l

$[O_2]_0 = 9.22 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Tabelle SP 6: Thermolyse von $\underline{\underline{47}}$ bei 168.72°C

t/s	$\underline{\underline{47}}$/GCE	$\underline{\underline{46}}$/GCE	$\underline{\underline{44}}$/GCE
150	59171	2808	567
650	46981	13588	1539
1850	26464	32056	3420
2700	17622	40032	4079
3600	11449	45968	4352
3990	9476	47726	4432

$r = 0.99999$

$k_{47} = 4.77 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

Tabelle SP 7: Thermolyse von $\underline{\underline{47}}$ bei 174.75°C

t/s	$\underline{\underline{47}}$/GCE	$\underline{\underline{46}}$/GCE	$\underline{\underline{44}}$/GCE
150	76154	6185	1017
1050	36089	41434	4832
1450	26134	50665	5432
1900	18016	58856	6284
2450	11373	63776	6112

$r = 0.99998$

$k_{47} = 8.27 \cdot 10^{-4}\ s^{-1}$

Tabelle SP 8: Thermolyse von $\underline{\underline{47}}$ bei 180.62°C

t/s	$\underline{\underline{47}}$/GCE	$\underline{\underline{46}}$/GCE	$\underline{\underline{44}}$/GCE
150	53450	8038	829
700	25031	35044	5753
2950	1210	56447	4548

$r = 0.99999$

$k_{47} = 1.35 \cdot 10^{-3}\ s^{-1}$

$[\underline{\underline{47}}]_0 = 1.58 \cdot 10^{-6}$ mol/l

$[O_2]_0 = 3.15 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Tabelle SP 9: Thermolyse von $\underline{\underline{47}}$ bei 186.74°C

t/s	$\underline{\underline{47}}$/GCE	$\underline{\underline{46}}$/GCE	$\underline{\underline{44}}$/GCE
100	76264	11688	1372
450	33390	48619	5297
800	14149	65855	6706
1150	6018	73511	6888

$r = 0.99997$

$k_{47} = 2.42 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

Lebenslauf

21.Juni 1952	geboren in Bochum als Sohn des technischen Kaufmanns Berhard B. Scholz und seiner Ehefrau Marianne H., geb. Schoenen
April 1958	Volksschule in Herne
April 1963	Otto-Hahn-Gymnasium in Herne
Dezember 1967	Hittorf-Gymnasium in Recklinghausen
17.Mai 1971	Abitur
1.Oktober 1971	Einberufung in die Bundeswehr
28.September 1973	Entlassung aus der Bundeswehr als Leutnant d.R.
10.Oktober 1973	Immatrikulation an der Ruhr-Universität Bochum, Fachrichtung Chemie
20.Januar 1977	Heirat mit Hannelore M. Schulpin
Oktober 1978	Erlangung des akad.Grades Dipl.-Chem. nach Ablegung der Hauptprüfung und Durchführung einer sechsmonatigen Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth
Januar 1979 - April 1981	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353